

TESIS DE DOCTORADO

**CONCENTRACIÓN Y
PÉRDIDAS DE CATIONES Y
ANIONES EN DOS CUENCAS
AGROFORESTALES CON
DIFERENTE EXTENSIÓN**

Rosane da Silva Dias

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INVESTIGACIÓN AGRARIA Y FORESTAL

LUGO

2019





DECLARACIÓN DEL AUTOR DE LA TESIS

Concentración y pérdidas de cationes y aniones en dos cuencas agroforestales con diferente extensión

Dña. Rosane da Silva Dias

Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento, y declaro que:

- 1) *La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.*
- 2) *En su caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.*
- 3) *La tesis es la versión definitiva presentada para su defensa y coincide con la versión enviada en formato electrónico.*
- 4) *Confirmando que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.*

En Lugo, 29 de Julio de 2019

Fdo Rosane da Silva Dias





AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR / TUTOR DE LA TESIS

**Concentración y pérdidas de cationes y aniones en dos
cuencas agroforestales con diferente extensión**

D. Antonio Paz González, director
Dña. María Rosa Mosquera Losada, tutora

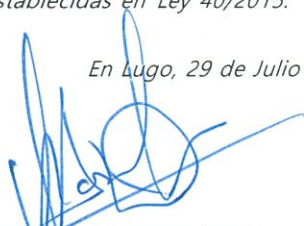
INFORMAN:

*Que la presente tesis, corresponde con el trabajo realizado por Dña. **Rosane da Silva Dias**,
bajo mi dirección, y autorizo su presentación, considerando que reúne os requisitos
exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como director
de ésta no incurre en las causas de abstención establecidas en Ley 40/2015.*

En Lugo, 29 de Julio de 2019



Fdo Antonio Paz González
El director



Fdo María Rosa Mosquera Losada
La tutora





Dedico esta tesis a mis padres y suegros, hermanos y cuñados, sobrinos, por vuestro apoyo. Gracias por ayudarme a cumplir mis objetivos como persona y estudiante.

A mi marido por estar a mi lado apoyándome y aconsejándome siempre. A mi hijo que llegó para enseñarme una nueva forma de amar. Sin vuestro apoyo hubiese sido imposible superar esta etapa.

Y dedico el presente trabajo especialmente a la memoria de Diana, una hermana que la vida me ha regalado, a la memoria de mi sobrino y ahijado Víctor y a la memoria de mi abuela, María Angélica.

ÍNDICE

ÍNDICE	I
ÍNDICE DE TABLAS	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
AGRADECIMIENTOS	XI
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XV
RESUMO	XVII
RESUMO	XIX

1. JUSTIFICACIÓN	1
2. INTRODUCCION	5
2.1 Aguas superficiales y su composición química	5
2.2 Sustancias disueltas y características físico-químicas del agua superficial	8
2.2.1 Componentes mayoritarios	9
2.2.2 Componentes minoritarios	16
2.2.3 Características fisicoquímicas	21
2.3 Factores y procesos hidrológicos, geoquímicos y antrópicos	25
2.3.1 Incorporación de compuestos químicos a las aguas	25
2.3.2 Origen de las sustancias disueltas en el agua superficial natural	26
2.3.3 Mecanismos de incorporación de solutos al agua	27
2.3.4 Modificación de la composición del agua por contaminación	29
2.3.5 Aportes de contaminantes al agua	30
2.3.5.1 Transporte de contaminantes del medio terrestre al acuático	31
2.3.5.2 Fuentes puntuales y difusas	33
2.3.5.3 Actividades agrícolas, ganaderas y forestales	34
2.3.5.4 Actividades domésticas	36
2.3.5.5 Actividades industriales	36
2.3.5.6 Actividades asociadas al sector de transporte	36
2.3.6 Composición química y calidad del agua	37
2.4 Componentes estudiados en este trabajo	43
2.4.1 Aniones	43
2.4.1.1 Nitrato	43
2.4.1.2 Cloruro	46
2.4.1.3 Sulfato	48
2.4.2 Cationes del complejo de cambio	50
2.4.2.1 Sodio	51
2.4.2.2 Potasio	52
2.4.2.3 Calcio	53
2.4.2.4 Magnesio	53
2.4.3 Metales Pesados	54
2.4.3.1 Hierro	54
2.4.3.2 Manganeseo	55
2.4.3.3 Cobre	56
2.4.3.4 Zinc	57
2.4.3.5 Aluminio	58
2.4.3.6 Vanadio	59
2.4.4 Silicio	59

3. OBJETIVOS	62
3.1 Objetivo Geral	62
3.2 Objetivos Específicos	62
4. MATERIAL Y MÉTODOS	63
4.1 Descripción de las Cuencas Estudiadas	63
4.1.1 Cuenca del Río Valiñas	63
4.1.1 Microcuenca de O Abelar	67
4.2 Datos climatológicos	70
4.2.1 Río Valiñas	70
4.2.2 Microcuenca de O Abelar	71
4.3 Hidrología	72
4.3.1 Medidas de caudal	72
4.3.1.1 Aforos en el Río Valiñas	72
4.3.1.2 Medida continúa del caudal de la Microcuenca de O Abelar	72
4.3.2 Estimación del caudal con el modelo GIS-BALAN	74
4.3.2.1 Cuenca Río Valiñas	82
4.3.2.2 Microcuenca de O Abelar	83
4.4 Toma de muestras de agua y su conservación	84
4.5 Determinaciones y análisis estadístico	85
4.5.1 Determinación de cationes por ICP-MS	85
4.5.2 Determinación de los aniones por Cromatografía iónica	86
4.5.3 Determinación de las pérdidas de los elementos estudiados	86
4.5.4 Análisis estadístico	87
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	88
5.1 CUENCA DEL RIO VALIÑAS	88
5.1.1 Evolución estacional de la precipitación	88
5.1.2 Evolución estacional del caudal	93
5.1.3 Concentraciones y exportaciones	96
5.1.3.1 Nitrato (NO_3^-)	96
5.1.3.2 Cloruro (Cl^-)	103
5.1.3.3 Sulfato (SO_4^{2-})	109
5.1.3.4 Sodio (Na^+)	116
5.1.3.5 Potasio (K^+)	121
5.1.3.6 Calcio (Ca^{2+})	126
5.1.3.7 Magnesio (Mg^{2+})	130
5.1.3.8 Hierro (Fe^{2+})	134
5.1.3.9 Manganeso (Mn^{2+})	139
5.1.3.10 Cobre (Cu^{2+})	143
5.1.3.11 Zinc (Zn^{2+})	148
5.1.3.12 Aluminio (Al^{3+})	153
5.1.3.13 Vanadio (V)	157
5.1.3.14 Silicio (Si)	162
5.2 MICROCUENCA DE O ABELAR	167
5.2.1 Evolución estacional de la precipitación	167
5.2.2 Evolución estacional del caudal	171
5.2.3 Concentraciones y exportaciones	173
5.2.3.1 Nitrato (NO_3^-)	173
5.2.3.2 Cloruro (Cl^-)	179
5.2.3.3 Sulfato (SO_4^{2-})	185
5.2.3.4 Sodio (Na^+)	191
5.2.3.5 Potasio (K^+)	196
5.2.3.6 Calcio (Ca^{2+})	201

5.2.3.7	Magnesio (Mg^{2+})	205
5.2.3.8	Hierro (Fe^{2+})	209
5.2.3.9	Manganeso (Mn^{2+})	214
5.2.3.10	Cobre (Cu^{2+})	220
5.2.3.11	Zinc (Zn^{2+})	225
5.2.3.12	Aluminio (Al^{3+})	230
5.2.3.13	Vanadio (V)	235
5.2.3.14	Silicio (Si)	239
5.3	Comparación de las variables estudiadas en las dos cuencas	243
5.3.1	Relación entre las concentraciones de iones, caudal y precipitación	243
5.3.1.1	Cuenca del Río Valiñas	243
5.3.1.2	Microcuenca de O Abelar	247
5.3.2	Recopilación comparativa de las concentraciones y exportaciones	251
6	CONCLUSÕES	256
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	261
8	ANEXOS	273
8.1	Anexo I Límites de potabilidad según Boletín Oficial del Estado (BOE)	273
8.2	Anexo II Ecuaciones concentración-flujo en el Río Valiñas	274
8.3	Anexo III Ecuaciones concentración-flujo en O Abelar	281

ÍNDICE DE TABLA

Tabla 1: Valores climatológicos normales registrados en la estación meteorológica de A Coruña-Aeropuerto.....	70
Tabla 2: Valores climatológicos normales registrados en la estación meteorológica de Santiago-Aeropuerto.....	71
Tabla 3: Número de muestras recogidas cada año en las dos cuencas estudiadas.	84
Tabla 4: Días de lluvia por mes registrados en la estación de A Coruña-Aeropuerto entre los años 2003 y 2016.	88
Tabla 5: Altura de precipitación mensual registrado en la estación de A Coruña-Aeropuerto entre los años 2003 y 2016. Se incluyen los valores normales (VN) para el período 1981-2010.....	89
Tabla 6: Caudal mensual y anual estimado en la cuenca del Río Valiñas durante el período de 2003 a 2016.....	93
Tabla 7: Estadística descriptiva de las concentraciones de NO_3^- (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.	96
Tabla 8: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de NO_3^- en la cuenca del Río Valiñas.	99
Tabla 9: Variación de las pérdidas de NO_3^- (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.....	99
Tabla 10: Estadística descriptiva de las concentraciones de Cl^- (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.	103
Tabla 11: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Cl^- en la cuenca del Río Valiñas.....	105
Tabla 12: Variación de las pérdidas de Cl^- (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.....	106
Tabla 13: Estadística descriptiva de las concentraciones de SO_4^{2-} (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.	109
Tabla 14: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de SO_4^{2-} en la cuenca del Río Valiñas.	111
Tabla 15: Variación de las pérdidas de SO_4^{2-} (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.	112
Tabla 16: Estadística descriptiva de las concentraciones de Na^+ (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.	116
Tabla 17: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Na^+ en la cuenca del Río Valiñas.	119
Tabla 18: Variación de las pérdidas de Na^+ (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.....	119
Tabla 19: Estadística descriptiva de las concentraciones de K^+ (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.	121
Tabla 20: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de K^+ en la cuenca del Río Valiñas.....	123
Tabla 21: Variación de las pérdidas de K^+ (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.....	124
Tabla 22: Estadística descriptiva de las concentraciones de Ca^{2+} (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.	126
Tabla 23: Pérdidas mensuales (Kg ha^{-1}) de Ca^{2+} en la cuenca del Río Valiñas.	128
Tabla 24: Variación de las pérdidas de Ca^{2+} (kg ha^{-1}) en los períodos estacional y anual.....	128
Tabla 25: Estadística descriptiva de las concentraciones de Mg^{2+} (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.	130
Tabla 26: Pérdidas mensuales de Mg^{2+} (Kg ha^{-1}) en la cuenca del Río Valiñas.	132
Tabla 27: Variación de las pérdidas de Mg^{2+} (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.	133
Tabla 28: Estadística descriptiva de las concentraciones de Fe^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.	134
Tabla 29: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Fe^{2+} en la cuenca del Río Valiñas.....	136

Tabla 30: Variación de las pérdidas de Fe^{+2} (g ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.....	137
Tabla 31: Estadística descriptiva de las concentraciones de Mn^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.	139
Tabla 32: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Mn^{2+} en la cuenca del Río Valiñas.	141
Tabla 33: Variación de las pérdidas de Mn^{+2} (g ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.	141
Tabla 34: Estadística descriptiva de las concentraciones de Cu^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.	143
Tabla 35: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Cu^{2+} en la cuenca del Río Valiñas.	145
Tabla 36: Variación de las pérdidas de Cu^{2+} (g ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.....	145
Tabla 37: Estadística descriptiva de las concentraciones de Zn^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.	148
Tabla 38: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Zn^{2+} en la cuenca del Río Valiñas.	150
Tabla 39: Variación de las pérdidas de Zn^{2+} (g ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.....	150
Tabla 40: Estadística descriptiva de las concentraciones de Al^{3+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.	153
Tabla 41: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Al^{3+} en la cuenca del Río Valiñas.	155
Tabla 42: Variación de las pérdidas de Al^{3+} (g ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.....	155
Tabla 43: Estadística descriptiva de las concentraciones de V soluble ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.....	157
Tabla 44: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de V soluble en la cuenca del Río Valiñas.	160
Tabla 45: Variación de las pérdidas de V soluble (g ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.	160
Tabla 46: Estadística descriptiva de las concentraciones de Silicio (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.....	162
Tabla 47: Concentraciones mensuales del silicio (kg ha^{-1}) del Río Valiñas.	164
Tabla 48: Variación de las pérdidas de silicio (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.	165
Tabla 49: Días con lluvia por mes registrada durante los años 2007 a 2016 en la estación instalada en la Finca de O Abelar.	167
Tabla 50: Altura de precipitación mensual registrado en la estación instalada en la Finca de O Abelar entre los años 2007 y 2016. Se incluyen los valores normales (VN) para el período 1981-2010 para la estación meteorológica de Santiago-Aeropuerto.	168
Tabla 51: Caudal mensual y anual estimado en la cuenca del Río Valiñas durante el período de 2003 a 2016.	171
Tabla 52: Estadística descriptiva de las concentraciones de NO_3^- (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	173
Tabla 53: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de NO_3^- en la microcuenca de O Abelar.....	176
Tabla 54: Variación de las pérdidas de NO_3^- (kg ha^{-1}) en las aguas de O Abelar por período estacional y anual.....	176
Tabla 55: Estadística descriptiva de las concentraciones de Cl^- (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.	179
Tabla 56: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Cl^- en la microcuenca de O Abelar.....	182
Tabla 57: Variación de las pérdidas de Cl^- (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	182
Tabla 58: Estadística descriptiva de las concentraciones de SO_4^{2-} (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	185
Tabla 59: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de SO_4^{2-} en la microcuenca de O Abelar.....	188

Tabla 60: Variación de las pérdidas de SO_4^{2-} (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	188
Tabla 61: Estadística descriptiva de las concentraciones de Na^+ (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	191
Tabla 62: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Na^+ en la microcuenca de O Abelar.	194
Tabla 63: Variación de las pérdidas de Na^+ (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	194
Tabla 64: Estadística descriptiva de las concentraciones de K^+ (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.	196
Tabla 65: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de K^+ en la microcuenca de O Abelar.	199
Tabla 66: Variación de las pérdidas de K^+ (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional.	199
Tabla 67: Estadística descriptiva de las concentraciones de Ca^{2+} (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	201
Tabla 68: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Ca^{2+} en la en la microcuenca de O Abelar.	203
Tabla 69: Variación de las pérdidas de Ca^{2+} (kg ha^{-1}) en los períodos estacional y anual.....	204
Tabla 70: Estadística descriptiva de las concentraciones de Mg^{2+} (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	205
Tabla 71: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Mg^{2+} en la microcuenca de O Abelar.	207
Tabla 72: Variación de las pérdidas de Mg^{2+} (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	208
Tabla 73: Estadística descriptiva de las concentraciones de Fe^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	209
Tabla 74: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Fe^{2+} en la microcuenca de O Abelar.	211
Tabla 75: Variación de las pérdidas de Fe^{2+} (g ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	212
Tabla 76: Estadística descriptiva de las concentraciones de Mn^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	214
Tabla 77: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Mn^{2+} en la microcuenca de O Abelar.	216
Tabla 78: Variación de las pérdidas de Mn^{2+} (g ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	217
Tabla 79: Estadística descriptiva de las concentraciones de Cu^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	220
Tabla 80: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Cu^{2+} en la microcuenca de O Abelar.....	222
Tabla 81: Variación de las pérdidas de Cu^{2+} (g ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	223
Tabla 82: Estadística descriptiva de las concentraciones de Zn^{2+} ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	225
Tabla 83: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Zn^{2+} en la microcuenca de O Abelar.....	227
Tabla 84: Variación de las pérdidas de Zn^{2+} (g ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	228
Tabla 85: Estadística descriptiva de las concentraciones de Al^{3+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	230
Tabla 86: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Al^{3+} en la microcuenca de O Abelar.....	232
Tabla 87: Variación de las pérdidas de Al^{3+} (g ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	233
Tabla 88: Estadística descriptiva de las concentraciones de V soluble ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	235
Tabla 89: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de V soluble en la microcuenca de O Abelar.	237
Tabla 90: Variación de las pérdidas de V soluble (g ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	238

Tabla 91: Estadística descriptiva de las concentraciones de silicio (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.....	239
Tabla 92: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de silicio de la microcuenca de O Abelar.....	241
Tabla 93: Variación de las pérdidas de silicio (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.....	242
Tabla 94: Coeficientes de correlación de Pearson entre los iones estudiados en el Río Valiñas, el caudal y la precipitación, $n=952$ (días de muestreo).....	244
Tabla 95: Análisis de componentes principales para las concentraciones de los iones estudiados, el caudal y la precipitación.....	245
Tabla 96: Coeficientes de correlación de Pearson entre los iones estudiados en O Abelar, el caudal y la precipitación, $n=391$ (días de muestreo).....	248
Tabla 97: Análisis de componentes principales para las concentraciones de los iones estudiados, el caudal y la precipitación.....	249
Tabla 98: Síntesis de las concentraciones y exportaciones medias durante el período de estudio de los iones analizados en las cuencas del Río Valiñas y O Abelar.....	252



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Principales rutas y procesos de transferencia de contaminantes desde el medio terrestre al acuático.	32
Figura 2: Esquema del ciclo del nitrato.	44
Figura 3: Esquema de ciclo del cloruro.	47
Figura 4: Esquema del ciclo del sulfato.	48
Figura 5: Esquema del ciclo de los cationes de complejo de cambio.	51
Figura 6: Esquema del ciclo de los metales.	54
Figura 7: Esquema del ciclo del silicio.	60
Figura 8: Situación geográfica de la cuenca del Río Valiñas.	64
Figura 9: Mapa de la división de la cuenca del Río Valiñas en 3 zonas de características homogéneas (Fuente: SAMPER y PISANI, 2013).	65
Figura 10: Zona de muestreo en la cuenca del Río Valiñas (Aspecto de la ribera anegada durante una crecida).	66
Figura 11: Zona de muestreo en la cuenca del Río Valiñas (Aspecto de la ribera durante el período seco).	66
Figura 12: A: Situación de la zona de estudio, indicando la parte sur del Ayuntamiento de Abegondo en el área metropolitana de A Coruña. (El cuadrado verde indica la situación de la cuenca del Abelar). B: microcuenca de O Abelar ampliada e indicando la situación de las estaciones meteorológicas y de aforo. (El intervalo entre curvas de nivel es 5 m).	67
Figura 13: Uso del suelo en el período de estudio en la microcuenca O Abelar (<i>Eucalyptus globulus</i> Labill.).	69
Figura 14: Zona de muestreo en la microcuenca de O Abelar.	69
Figura 15: Caudal (Q) calculado y medido ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) durante el período de calibración del modelo VISUAL BALAN (1995/1996 y 1997/1998).	72
Figura 16: Vertedero de aforo instalado en la microcuenca de O Abelar.	73
Figura 17: Hidrogramas de caudales (Q) diarios medidos (•) y calculados (—) y precipitación diaria (—) en la microcuenca de la finca de O Abelar (Fuente: SAMPER y PISANI, 2015).	74
Figura 18: Ventana principal del programa GIS-BALAN (Fuente: PISANI, 2008).	75
Figura 19: Esquema de las relaciones principales entre los componentes del ciclo hidrológico (Fuente: PISANI, 2008).	76
Figura 20: Precipitación y caudal (Q) calculado para el Río Valiñas durante el período de estudio (2003-2007).	83
Figura 21: Precipitación y caudal (Q) calculado para la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio (2007-2016).	83
Figura 22: Anomalías anuales de la precipitación (mm) en la estación de Alvedro/A Coruña durante el período de estudio.	91
Figura 23: Caudal medio y precipitación mensual en la cuenca del Río Valiñas durante el período 2003-2010.	94
Figura 24: Caudal medio y precipitación mensual en la cuenca del Río Valiñas durante el período 2011-2016.	95
Figura 25: Evolución temporal de la concentración de NO_3^- y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	97
Figura 26: Pérdidas acumuladas de NO_3^- en aguas del Río Valiñas en los años de estudio	98
Figura 27: Pérdidas anuales de NO_3^- en la cuenca del Río Valiñas durante el período estudiado. La línea horizontal representa el valor medio para los 14 años estudiados.	100
Figura 28: Evolución temporal de la concentración de Cl^- y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	104
Figura 29: Pérdidas acumuladas de Cl^- en aguas del Río Valiñas en los años de estudio	105

Figura 30: Pérdidas anuales de Cl^- en la cuenca del Río Valiñas durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 14 años estudiados.	107
Figura 31: Evolución temporal de la concentración de SO_4^{2-} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	110
Figura 32: Pérdidas acumuladas de SO_4^{2-} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	111
Figura 33: Pérdidas anuales de SO_4^{2-} en la cuenca del Río Valiñas durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 14 años estudiados.	113
Figura 34: Evolución temporal de la concentración de Na^+ y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	117
Figura 35: Pérdidas acumuladas de Na^+ en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	118
Figura 36: Pérdidas anuales de Na^+ en la cuenca del Río Valiñas durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 14 años estudiados.	120
Figura 37: Evolución temporal de la concentración de K^+ y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	122
Figura 38: Pérdidas acumuladas de K^+ en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	123
Figura 39: Evolución temporal de la concentración de Ca^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	127
Figura 40: Pérdidas acumuladas de Ca^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	127
Figura 41: Evolución temporal de la concentración de Mg^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	131
Figura 42: Pérdidas acumuladas de Mg^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	132
Figura 43: Evolución temporal de la concentración de Fe^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	135
Figura 44: Pérdidas acumuladas de Fe^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	136
Figura 45: Evolución temporal de la concentración de Mn^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	140
Figura 46: Pérdidas acumuladas de Mn^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	140
Figura 47: Evolución temporal de la concentración de Cu^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	144
Figura 48: Pérdidas acumuladas de Cu^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	144
Figura 49: Evolución temporal de la concentración de Zn^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	149
Figura 50: Pérdidas acumuladas de Zn^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	149
Figura 51: Evolución temporal de la concentración de Al^{3+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	154
Figura 52: Pérdidas acumuladas de Al^{3+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	154
Figura 53: Evolución temporal de la concentración de V soluble y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	158
Figura 54: Pérdidas acumuladas de V soluble en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	159
Figura 55: Evolución temporal de la concentración de silicio y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.	163
Figura 56: Pérdidas acumuladas de silicio en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.	164
Figura 57: Anomalías anuales de la precipitación (mm) en la estación instalada en la Finca de O Abelar durante el período de estudio.	170
Figura 58: Caudal medio mensual y precipitación en 2007 a 2016	172
Figura 59: Evolución temporal de la concentración de NO_3^- y el caudal en las aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	174
Figura 60: Pérdidas acumuladas de NO_3^- en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.	175
Figura 61: Pérdidas anuales de NO_3^- en la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 10 años estudiados.	177

Figura 62: Evolución temporal de la concentración de Cl^- y el caudal en las aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	180
Figura 63: Pérdidas acumuladas de Cl^- en aguas la microcuenca de O Abelar en los años de estudio	181
Figura 64: Pérdidas anuales de Cl^- en la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 10 años estudiados.	183
Figura 65: Evolución Temporal de la concentración de SO_4^{2-} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	186
Figura 66: Pérdidas acumuladas de SO_4^{2-} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio	187
Figura 67: Pérdidas anuales de SO_4^{2-} en la cuenca la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 14 años estudiados.	189
Figura 68: Evolución temporal de la concentración de Na^+ y el caudal en aguas de la cuenca de O Abelar durante el período de estudio.	192
Figura 69: Pérdidas acumuladas de Na^+ en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio	193
Figura 70: Pérdidas de Na^+ en de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 10 años estudiados.	195
Figura 71: Evolución temporal de la concentración de K^+ y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	197
Figura 72: Pérdidas acumuladas de K^+ en aguas de la microcuenca O Abelar en los años de estudio.	198
Figura 73: Evolución temporal de la concentración de Ca^{2+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	202
Figura 74: Pérdidas acumuladas de Ca^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio	203
Figura 75: Evolución temporal de la concentración de Mg^{2+} y el caudal en aguas de la cuenca de O Abelar durante el período de estudio.	206
Figura 76: Pérdidas acumuladas de Mg^{+2} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.	207
Figura 77: Evolución temporal de la concentración de Fe^{2+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	210
Figura 78: Pérdidas acumuladas de Fe^{+2} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.	211
Figura 79: Evolución temporal de la concentración de Mn^{2+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	215
Figura 80: Pérdidas acumuladas de Mn^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.	216
Figura 81: Evolución temporal de la concentración de Cu^{2+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	221
Figura 82: Pérdidas acumuladas de Cu^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.	222
Figura 83: Dinámica de la concentración de Zn^{2+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	226
Figura 84: Pérdidas acumuladas de Zn^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.	227
Figura 85: Evolución temporal de la concentración de Al^{3+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	231
Figura 86: Pérdidas acumuladas de Al^{3+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.	232
Figura 87: Evolución temporal de la concentración de V soluble y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	236

Figura 88: Pérdidas acumuladas de V soluble en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.	237
Figura 89: Evolución temporal de la concentración de silicio y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.	240
Figura 90: Pérdidas acumuladas de silicio en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.	240



AGRADECIMIENTOS

No podré nombrar a todas las personas que directamente o indirectamente han contribuido de alguna forma a la elaboración de esta tesis doctoral, por lo que pido perdón por no nombrar a todos, si bien espero que se sientan incluidos.

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento al director de esta tesis doctoral, el Dr. Antonio Paz González, por la dedicación y el apoyo incondicional que ha brindado a este trabajo. Agradezco las sugerencias, enseñanzas e ideas, así como por la dirección y el rigor que ha imprimido a las mismas. Gracias por la confianza ofrecida desde que llegué a esta facultad y la Dra María Rosa Mosquera Losada por ejercer como tutora de esta tesis.

Agradezco a todos los miembros del grupo AQUATERRA, en especial a la Dra. Eva Vidal Vázquez por su apoyo profesional y personal (muchísimas gracias), al Dr. Marcos Lado Liñares, al Dr. Bruno Pisani y al Dr. Javier Samper, por toda la ayuda recibida durante la elaboración de esta tesis.

Mención especial merece la Dra. Patricia Sande Fouz por la enseñanza de las técnicas analíticas utilizadas en esta tesis.

Agradezco a todos los miembros del Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña, por facilitarme el acceso a las instalaciones y el uso de los equipamientos y por analizar las muestras.

Gracias a mis compañeros de trabajo, Aitor, Antón, Douglas y Irene, por todos los momentos compartidos, tanto los buenos como los malos, y por la amistad y cariño que hemos construido, por vuestro soporte emocional cuando creía que no era capaz. En especial a Aitor, por la paciencia en leer mi trabajo una y otra vez, por la ayuda incondicional, y a Douglas por ayudarme con la traducción.

Gracias a José Manuel, un compañero que ha dedicado horas, mucha paciencia y esfuerzo en la realización de este trabajo, no tengo palabras para describir cuanto te estoy agradecida, acostumbro a decir que eres mi ángel en esta tesis, sin ti no habría llegado hasta aquí, no encuentro palabras, pero que sepas, que estoy muy agradecida por todo, cada segundo, por los domingos ayudando a realizar este trabajo.

Gracias a mis amigas, Diana, Helena, Katherine, Rosa y Zeny por vuestro apoyo en la realización de este trabajo, por las correcciones, vuestra amistad y cariño que he recibido, sin el cual no tendría la fuerza y energía que me animó a finalizar este proyecto.

Un trabajo de investigación es siempre fruto de ideas, proyectos y esfuerzos previos que corresponden a otras personas. En este caso mi más sincero agradecimiento a la Dra. Cleide Aparecida de Abreu, del “Instituto Agronômico de Campinas”, con cuyo trabajo estaré siempre en deuda. Gracias por todo, por ser tan rigurosa, por exigirme más de lo que creía

ser capaz, por su tiempo y por sus ideas. A la Dra. Mônica Ferreira de Abreu por la oportunidad, enseñanzas y apoyo. Y a tres “grandes” hombres, los Sres. Rubéns, Luis y Alexandre, que me han proporcionado lo imposible para que mis trabajos salieran adelante. Continuando mis agradecimientos al “Instituto Agronômico de Campinas”, a todos os guardo en mi corazón con mucho cariño, por las incontables horas que hemos compartido, y que con mucha paciencia me han ayudado en la elaboración de esta tesis, perdón por no nombrar a todos.

Quisiera también dar las gracias a todos con los que tuve la oportunidad de convivir en la facultad de Ciencias y el CICA, por las buenas charlas y momentos agradables compartidos. Gracias a Roger, Elza Militão, Celeste, Shirlei, Izabela y Diego (muchas gracias por la ayuda con la traducción), Maria Julia, etc.

Gracias a mi familia, a mis padres (João Mateus y Maria Aparecida), por apoyarme y aceptar mis decisiones y no dejarme desistir de mis sueños y a mi abuelo (Cândido). A mis hermanos y cuñados (José y Maria de Lourdes; Vânder y Elizabete; Rosângela y Marco Aurélio y Rosinéia y Euller), y sobrinos (Fernando, Matheus, Lucas, Caroline, Larissa, Jéssica, Victor (in memoria), Bruno y Natán, sin vuestro amor, aceptación, y la tranquilidad de saber que estáis siempre a mi lado y enseñándome lo más importante de la vida: ser una familia unida.

Gracias a mi familia elegida, a mis suegros (Álvaro y Domi), cuñados (Sonia, David y Lory) y a mi sobrina gallega, Noa, que directa e indirectamente han contribuido a este trabajo, por vuestro apoyo y comprensión.

Pero, sobre todo, gracias a mi marido Pablo por su paciencia, comprensión, compañerismo y solidaridad con este proyecto, por el tiempo que me ha concedido para la realización de este trabajo, un tiempo robado a la historia familiar. Sin su apoyo este trabajo nunca se habría escrito y, por eso, este trabajo es también el suyo.

Y a mi hijo Thiago, que me enseñado una nueva forma de amar y, a pesar de que no me ha ayudado mucho, cuando se refiere a horas de sueño, sin embargo, contigo nació una fuerza extra, unas ganas de terminar este proyecto y construir muchos otros por y para ti.

RESUMEN

La composición química de las masas de agua superficiales viene determinada tanto por factores geoquímicos como hidrológicos y, además, está afectada por la actividad antropogénica. Las pérdidas de macro- y micronutrientes de una cuenca hidrológica dependen también de estos factores y se cuantifican a partir de medidas de la concentración y el caudal a lo largo del tiempo. Dicha composición química no puede considerarse invariable, tanto en el espacio como en el tiempo. Esto se debe a que tanto los procesos geoquímicos como los hidrológicos de los que depende la composición del agua son dinámicos y se desarrollan, a ritmo diverso. Por tanto, una composición química determinada, no queda completamente definida si no se refiere a un lugar y momento determinados.

En este trabajo se estudiaron la concentración y las pérdidas de la fracción soluble de algunos componentes inorgánicos, que actúan como elementos nutritivos, en el cierre de dos cuencas de distintas dimensiones, la cuenca agroforestal del Río Valiñas con una superficie de 35,0 km² y la microcuenca de O Abelar que abarca 10,7 ha. En el Río Valiñas está dedicada a áreas forestales (45 %), cultivos (35 %) y pradera (20 %); el periodo de estudio de la misma comprende 14 años, desde 2003 hasta 2016, ambos inclusive, durante los cuales se recogieron y analizaron un total de 984 muestras. En O Abelar estuvo ocupada durante el periodo de estudio en un 97 % por una plantación de eucalipto, y en el 3 % restante por la rotación maíz-barbecho; previamente, O Abelar se dedicó al cultivo (maíz y pradera); además, se aplicaron cantidades importantes de purín de un modo sistemático mientras estuvo cultivada, pero la aplicación de purín se realizó solo esporádicamente tras su transformación en eucaliptal; el periodo de estudio abarca 10 años, desde 2007 hasta 2016, durante los cuales se analizaron 391 muestras.

El objetivo general de este estudio consiste en evaluar las concentraciones y pérdidas de compuestos y elementos solubles que se consideran macronutrientes (nitrato, sulfato, cloro, potasio, calcio, magnesio, sodio y silicio) o micronutrientes (hierro, manganeso, cobre, zinc, aluminio y vanadio).

Las concentraciones medias de los componentes mayoritarios solubles medidos en el Río Valiñas fueron las siguientes: 13,27 mg L⁻¹ de nitrato, 22,09 mg L⁻¹ de cloruro, 12,17 mg L⁻¹ de sulfato, 16,33 mg L⁻¹ de sodio, 2,57 mg L⁻¹ de potasio,

7,72 mg L⁻¹ de calcio, 4,07 mg L⁻¹ de magnesio, y 5,98 mg L⁻¹ de silicio. Las concentraciones medias de los componentes minoritarios solubles que se obtuvieron fueron: 28,87 µg L⁻¹ de hierro, 3,16 µg L⁻¹ de manganeso, 1,03 µg L⁻¹ de cobre, 5,14 µg L⁻¹ de zinc, 14,02 µg L⁻¹ de aluminio y 0,29 µg L⁻¹ de vanadio. La proximidad a la costa de esta cuenca es el principal factor que determina las elevadas concentraciones de cloro, sodio y sulfatos.

Las concentraciones medias de los componentes mayoritarios solubles medidos en O Abelar fueron las siguientes: 23,15 mg L⁻¹ de nitrato, 10,32 mg L⁻¹ de cloruro, 1,09 mg L⁻¹ de sulfato, 7,83 mg L⁻¹ de sodio, 0,79 mg L⁻¹ de potasio, 2,77 mg L⁻¹ de calcio, 3,27 mg L⁻¹ de magnesio, y 3,94 mg L⁻¹ de silicio. Las concentraciones medias de los componentes minoritarios solubles que se obtuvieron fueron: 6,15 µg L⁻¹ de hierro, 21,04 µg L⁻¹ de manganeso, 0,97 µg L⁻¹ de cobre, 7,92 µg L⁻¹ de zinc, 24,96 µg L⁻¹ de aluminio y 0,07 µg L⁻¹ de vanadio. Se apreció una disminución muy significativa de la concentración de nitrato en función del tiempo, lo que se atribuye al cese de las aplicaciones de purín. También se obtuvieron correlaciones negativas entre concentración y tiempo, si bien más débiles para cloruro, sodio, calcio magnesio y silicio. Por el contrario, la concentración de sulfato presentó una débil tendencia a aumentar a lo largo del tiempo, mientras que la concentración de potasio no varió en función del tiempo.

Las pérdidas de los componentes estudiados en el Río Valiñas y en O Abelar proporcionan los siguientes resultados medios , cuando se compara la primera con la segunda: 66,86 versus 206,51 kg ha⁻¹ año⁻¹ para el nitrato, 106,01 versus 86,32 kg ha⁻¹ año⁻¹ para el cloruro, 59,11 versus 14,53 kg ha⁻¹ año⁻¹ para el sulfato, 77,14 versus 63,25 kg ha⁻¹ año⁻¹ para el sodio, 12,01 versus 8,49 kg ha⁻¹ año⁻¹ para el potasio, 36,50 versus 25,97 kg ha⁻¹ año⁻¹ para el calcio, 18,97 versus 27,15 kg ha⁻¹ año⁻¹ para el magnesio y 28,33 versus 26,88 kg ha⁻¹ año⁻¹ para el silicio. Las pérdidas medias de los componentes minoritarios solubles que se obtuvieron fueron: 130,97 versus 53,72 g ha⁻¹ año⁻¹ para el hierro, 14,96 versus 286,22 g ha⁻¹ año⁻¹ para el manganeso, 5,14 versus 6,81 g ha⁻¹ año⁻¹ para el cobre, 26,32 versus 80,12 g ha⁻¹ año⁻¹ para el zinc, 74,72 versus 315,69 g ha⁻¹ año⁻¹ para el aluminio y 1,37 versus 0,52 g ha⁻¹ año⁻¹ para el vanadio.

Tanto en O Abelar como en el Río Valiñas se analizaron la oscilación estacional y las relaciones concentración/caudal de todos los elementos estudiados.

ABSTRACT

The chemical composition of the surface water-bodies is determined by both geochemical and hydrological factors, as well as by human activities. Macro and micronutrient losses from a hydrological catchment also depend on these factors, and they are quantified from measurements of concentration and water flow over time. This chemical composition is variable, in both space and time. This is because both geochemical and hydrological processes affecting water composition are dynamic and they occur at different time scales. Therefore, a given chemical composition is not completely defined if it is not referred to a given place and time.

In this work, the concentration and losses from the soluble fraction of several inorganic components that act as nutrients were studied at the outlet of two catchments of different dimensions: the agroforestry catchment of the Valiñas River, 35.0 km² in surface, and the micro-catchment of O Abelar, with 10.7 ha in surface. The Valiñas catchment is devoted to forest areas (45 %), crops (35 %) and grassland (20 %); the studied period in this catchment involves 14 years, including from 2003 to 2016, in which 984 samples were collected and analysed. During the study period, the 97 % of the O Abelar micro-catchment was occupied by a Eucalyptus stand, while the remaining 3 % was devoted to a rotation corn-fallow. Previously, O Abelar had been devoted to crop (corn and grassland); important amounts of slurry were systematically applied in this micro-catchment over the time that it was cultivated; however, slurry application was sporadically performed after land use change to Eucalyptus stand; the study period involves 10 years, including 2007 to 2016, in which 391 samples were collected and analysed.

The main objective of this study consists of the evaluation of the concentrations and losses of soluble compounds and elements that are considered as macronutrients (nitrate, sulphur, chloride, potassium, calcium, magnesium, sodium and silicon) or micronutrients (iron, manganese, copper, zinc, aluminium and vanadium).

The average concentrations of the major soluble compounds measured in the Valiñas River catchment were the following: 13.27 mg L⁻¹ nitrate, 22.09 mg L⁻¹ chloride, 12.17 mg L⁻¹ sulphur, 16.33 mg L⁻¹ sodium, 2.57 mg L⁻¹ potassium, 7.72 mg L⁻¹ calcium, 4.07 mg L⁻¹ magnesium, and 5.98 mg L⁻¹ silicon. The average

concentrations of the minor soluble compounds obtained were: 28.87 $\mu\text{g L}^{-1}$ iron, 3.16 $\mu\text{g L}^{-1}$ manganese, 1.03 $\mu\text{g L}^{-1}$ copper, 5.14 $\mu\text{g L}^{-1}$ zinc, 14.02 $\mu\text{g L}^{-1}$ aluminium and 0.29 $\mu\text{g L}^{-1}$ vanadium. The proximity to the coastline of this catchment is the main factor determining the high concentrations of chloride, sodium and sulphate.

The average concentrations of major soluble components measured at the O Abelar micro-catchment were the following: 23.15 mg L^{-1} nitrate, 10.32 mg L^{-1} chloride, 1.09 mg L^{-1} sulphate, 7.83 mg L^{-1} sodium, 0.79 mg L^{-1} potassium, 2.77 mg L^{-1} calcium, 3.27 mg L^{-1} magnesium, and 3.94 mg L^{-1} silicon. The average concentrations of the minor soluble components obtained were: 6.15 $\mu\text{g L}^{-1}$ iron, 21.04 $\mu\text{g L}^{-1}$ manganese, 0.97 $\mu\text{g L}^{-1}$ copper, 7.92 $\mu\text{g L}^{-1}$ zinc, 24.96 $\mu\text{g L}^{-1}$ aluminium and 0.07 $\mu\text{g L}^{-1}$ vanadium. A significant decrease of the nitrate concentration as a function of time was observed; this is attributed to the absence of slurry applications. Moreover, negative correlations were detected between concentration and time, although weaker than that for nitrate, for chloride, sodium, calcium, magnesium and silicon. In contrast, the concentration of sulphate showed a weak trend to increase over time, while the concentration of potassium did not vary as a function of time.

The losses of the studied components in the Valiñas River catchment and in the O Abelar micro-catchment provided the following average results when the former is compared to the latter: 66.86 vs. 206.51 $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for nitrate, 106.01 vs. 86.32 $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for chloride, 59.11 vs. 14.53 $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for sulphate, 77.14 vs. 63.25 $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for sodium, 12.01 vs. 8.49 $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for potassium, 36.50 vs. 25.97 $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for calcium, 18.97 vs. 27.15 $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for magnesium and 28.33 vs. 26.88 $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for silicon. The average losses of the minor soluble components obtained were: 130.97 vs. 53.72 $\text{g ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for iron, 14.96 vs. 286.22 $\text{g ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for manganese, 5.14 vs. 6.81 $\text{g ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for copper, 26.32 vs. 80.12 $\text{g ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for zinc, 74.72 vs. 315.69 $\text{g ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for aluminium and 1.37 vs. 0.52 $\text{g ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ for vanadium.

The seasonal oscillation and the relationships concentration/flow were analyzed for all the elements studied both in O Abelar and Valiñas.

RESUMO

A composición química das masas de auga superficiais ven determinada tanto por factores xeoquímicos como hidrolóxicos e, ademais, está afectada pola actividade antropoxénica. As perdas de macro- e micronutrintes dunha bacía hidrolóxica dependen tamén destes factores e cuantifícanse a partir de medidas da concentración e do caudal ao longo do tempo. Dita composición química non pode considerarse invariable, tanto no espazo como no tempo. Isto se debe a que tanto os procesos xeoquímicos como os hidrolóxicos dos que depende a composición da auga son dinámicos e se desenvolven a ritmo diverso. Polo tanto, unha composición química determinada non queda completamente definida se non se refire a un lugar e momento determinados.

Neste traballo se estudaron a concentración e as perdas da fracción soluble dalgúns compoñentes inorgánicos, que actúan como elementos nutritivos, na saída de dúas bacías de distintas dimensións, a bacía agroforestal do Río Valiñas cunha superficie de 35,0 km² e a microbacía de O Abelar que abarca 10,7 ha. A bacía do Valiñas está adicada a áreas forestais (45 %), cultivos (35 %) e prados (20 %); o período de estudo da mesma comprende 14 anos, desde 2003 ata 2016, ambos inclusive, durante os cales recolléronse e analizaron un total de 984 mostras. A microbacía de O Abelar estivo ocupada durante o período de estudo nun 97 % por unha plantación de eucaliptos, e no 3 % restante pola rotación millo-barbeito; previamente, O Abelar se adicou a cultivo (millo e prados); nesta microbacía aplicáronse cantidades importantes de purín dun modo sistemático mentres estivo cultivada, pero a aplicación de purín realizouse esporadicamente tras a súa transformación en eucaliptal; o período de estudo abarca 10 anos, desde 2007 ata 2016, durante os cales analizáronse 391 mostras.

O obxectivo xeneral deste estudo consiste en avaliar as concentracións e perdas de compostos e elementos solubles que se consideran macronutrintes (nitrato, sulfato, cloro, potasio, calcio, magnesio, sodio e silicio) ou micronutrintes (ferro, manganeso, cobre, zinc, aluminio e vanadio).

As concentracións medias dos compoñentes solubles maioritarios medidos na bacía do Río Valiñas foron as seguintes: 13,27 mg L⁻¹ de nitrato, 22,09 mg L⁻¹ de cloruro, 12,17 mg L⁻¹ de sulfato, 16,33 mg L⁻¹ de sodio, 2,57 mg L⁻¹ de potasio, 7,72

mg L⁻¹ de calcio, 4,07 mg L⁻¹ de magnesio, e 5,98 mg L⁻¹ de silicio. As concentracións medias dos compoñentes solubles minoritarios que se observaron foron: 28,87 µg L⁻¹ de ferro, 3,16 µg L⁻¹ de manganeso, 1,03 µg L⁻¹ de cobre, 5,14 µg L⁻¹ de zinc, 14,02 µg L⁻¹ de aluminio e 0,29 µg L⁻¹ de vanadio. A proximidade á costa desta bacía é o principal factor que determina as elevadas concentracións de cloro, sodio e sulfatos.

As concentracións medias dos compoñentes solubles maioritarios medidos na microbacía de O Abelar foron as seguintes: 23,15 mg L⁻¹ de nitrato, 10,32 mg L⁻¹ de cloruro, 1,09 mg L⁻¹ de sulfato, 7,83 mg L⁻¹ de sodio, 0,79 mg L⁻¹ de potasio, 2,77 mg L⁻¹ de calcio, 3,27 mg L⁻¹ de magnesio, e 3,94 mg L⁻¹ de silicio. As concentracións medias dos compoñentes solubles minoritarios que se observaron foron: 6,15 µg L⁻¹ de ferro, 21,04 µg L⁻¹ de manganeso, 0,97 µg L⁻¹ de cobre, 7,92 µg L⁻¹ de zinc, 24,96 µg L⁻¹ de aluminio e 0,07 µg L⁻¹ de vanadio. Apareceu unha diminución moi significativa da concentración de nitrato en función do tempo, o que se atribúe ao cese das aplicacións de purín. Tamén se detectaron correlacións negativas entre concentración e tempo, se ben máis débiles para cloruro, sodio, calcio, magnesio e silicio. Por contra, a concentración de sulfato presentou unha débil tendencia a aumentar ao longo do tempo, mentres que a concentración de potasio non variou en función do tempo.

As perdas dos compoñentes estudados na bacía do Río Valiñas e a microbacía de O Abelar proporcionan os seguintes resultados medios, cando se compara a primeira coa segunda: 66,86 versus 206,51 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o nitrato, 106,01 versus 86,32 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o cloruro, 59,11 versus 14,53 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o sulfato, 77,14 versus 63,25 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o sodio, 12,01 versus 8,49 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o potasio, 36,50 versus 25,97 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o calcio, 18,97 versus 27,15 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o magnesio e 28,33 versus 26,88 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o silicio. As perdas medias dos compoñentes solubles minoritarios que se obtiveron foron: 130,97 versus 53,72 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o ferro, 14,96 versus 286,22 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o manganeso, 5,14 versus 6,81 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o cobre, 26,32 versus 80,12 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o zinc, 74,72 versus 315,69 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o aluminio e 1,37 versus 0,52 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o vanadio.

Tanto en O Abelar como no Río Valiñas analizáronse a oscilación estacional e as relacións concentración/caudal de todos os elementos estudados.

RESUMO

A composição química dos cursos d'água superficiais vêm sendo determinada tanto por fatores geoquímicos como hidrológicos e além disso, está afetada pela atividade antropogênica. As exportações de macro e micronutrientes de uma bacia hidrológica dependem também destes fatores e se quantificam a partir de determinações de concentração e vazão ao longo do tempo. A referida composição química não pode considerar-se invariável, tanto no espaço como no tempo. Isto se deve tanto aos processos geoquímicos como os hidrológicos dos que depende a composição da água, sendo dinâmicos e se desenvolvem de diversas maneiras. Por tanto, uma composição química determinada não permanece completamente definida se não se refere a um lugar e momento determinados.

Neste trabalho foram avaliadas as concentrações e as exportações da fração solúvel de alguns componentes inorgânicos, que atuam como elementos nutritivos, na saída de duas bacias de distintas dimensões, a bacia agroflorestal do Rio Valiñas cuja superfície é de 35,0 km² e a microbacia de O Abelar que alcança 10,7 ha. No Rio Valiñas está dedicada a áreas florestais (45 %), cultivos (35 %) e pastos (20 %). O período de estudo da mesma compreendeu 14 anos, desde 2003 até 2016, ambos inclusive, durante os quais se amostraram e analisaram um total de 984 amostras. No O Abelar esteve ocupada, durante o período de estudo, em 97 % por uma plantação de eucalipto, e nos 3 % restante por rotação de milho-barbeito. Previamente, O Abelar se dedicou ao cultivo de (milho e pastos); além disso, se aplicaram quantidades importantes de dejetos líquido suíno (DLS) de um modo sistemático, enquanto esteve cultivada, entretanto, quando cultivado com eucalipto a aplicação de DLS foi realizada esporadicamente. O período de estudo compreendeu 10 anos, desde 2007 até 2016, durante os quais foram analisadas 391 amostras.

O objetivo geral deste estudo consiste em avaliar as concentrações e exportações de compostos e elementos solúveis que se consideram macronutrientes (nitrato, cloreto, sulfato, potássio, cálcio, magnésio, sódio e silício) ou micronutrientes (ferro, manganês, cobre, zinco, alumínio e vanádio).

As concentrações médias dos componentes maioritários solúveis medidos no Rio Valiñas foram as seguintes: 13,27 mg L⁻¹ de nitrato, 22,09 mg L⁻¹ de cloreto,

12,17 mg L⁻¹ de sulfato, 16,33 mg L⁻¹ de sódio, 2,57 mg L⁻¹ de potássio, 7,72 mg L⁻¹ de cálcio, 4,07 mg L⁻¹ de magnésio e 5,98 mg L⁻¹ de silício. As concentrações médias dos componentes minoritários solúveis que se obteve foram: 28,87 µg L⁻¹ de ferro, 3,16 µg L⁻¹ de manganês, 1,03 µg L⁻¹ de cobre, 5,14 µg L⁻¹ de zinco, 14,02 µg L⁻¹ de alumínio e 0,29 µg L⁻¹ de vanádio. A proximidade à costa desta bacia é o principal fator que determina as elevadas concentrações de cloreto, sódio e sulfato.

As concentrações médias dos componentes majoritários solúveis medidos no O Abelar foram as seguintes: 23,15 mg L⁻¹ de nitrato, 10,32 mg L⁻¹ de cloreto, 1,09 mg L⁻¹ de sulfato, 7,83 mg L⁻¹ de sódio, 0,79 mg L⁻¹ de potássio, 2,77 mg L⁻¹ de cálcio, 3,27 mg L⁻¹ de magnésio, e 3,94 mg L⁻¹ de silício. As concentrações médias dos componentes minoritários solúveis que se obteve foram: 6,15 µg L⁻¹ de ferro, 21,04 µg L⁻¹ de manganês, 0,97 µg L⁻¹ de cobre, 7,92 µg L⁻¹ de zinco, 24,96 µg L⁻¹ de alumínio e 0,07 µg L⁻¹ de vanádio. Observou-se uma diminuição muito significativa da concentração de nitrato em função do tempo, o que se atribui à finalização das aplicações de DSL. Também se obteve correlações negativas entre concentração e tempo, sendo mais fracas para cloreto, sódio, cálcio, magnésio e silício. Entretanto, a concentração de sulfato apresentou uma fraca tendência a aumentar ao longo do tempo, em quanto que a concentração de potássio não variou em função do tempo.

As exportações dos componentes majoritários solúveis estudados no Rio Valiñas e no O Abelar proporcionaram os seguintes resultados médios, quando se compara a primeira com a segunda: 66,86 versus 206,51 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o nitrato; 106,01 versus 86,32 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o cloreto; 59,11 versus 14,53 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o sulfato; 77,14 versus 63,25 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o sódio; 12,01 versus 8,49 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o potássio; 36,50 versus 25,97 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o cálcio; 18,97 versus 27,15 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o magnésio e 28,33 versus 26,88 kg ha⁻¹ ano⁻¹ para o silício. As exportações médias dos componentes minoritários solúveis que se obteve foram: 130,97 versus 53,72 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o ferro; 14,96 versus 286,22 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o manganês; 5,14 versus 6,81 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o cobre; 26,32 versus 80,12 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o zinco; 74,72 versus 315,69 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o alumínio e 1,37 versus 0,52 g ha⁻¹ ano⁻¹ para o vanádio.

Tanto em O Abelar como no Rio Valiñas, foram analisadas as oscilações estacionais e as relações entre concentração/vazão para todos os elementos estudados.

1 JUSTIFICACIÓN

El crecimiento demográfico, el desarrollo urbano, industrial y agrario llevan consigo un aumento de la demanda de agua. Por ello, la cantidad, la disponibilidad y la calidad del agua son de vital importancia para la salud y el desarrollo de cualquier comunidad (BUENO et al., 2005).

Desde los albores de la civilización el hombre ha tenido la necesidad de instalar sus asentamientos cerca de los ríos, lagos o zonas costeras para así satisfacer sus necesidades básicas de agua. A menudo, se han podido observar los primeros signos de disminución de la calidad del agua tras los primeros años de ocupación del territorio por los asentamientos humanos (MEYBECK y HELMER, 1989; DEKOV et al., 1998).

En general, las características químicas de los cursos fluviales se encuentran determinadas por variables ambientales de la cuenca (climatología, geología, suelos, vegetación y actividades humanas). TORO et. al., (2002) señala que entre ellas, clima y geología son las más influyentes en la estructura y funcionamiento de los ecosistemas fluviales. SMALL (1989) afirma que las variaciones en la calidad del agua que se observan en una región determinada se deben a una amplia variedad de factores edafológicos, geoquímicos y antropogénicos.

Las presas, canales, carreteras, la explotación agrícola y forestal, las emisiones de las industrias y de los propios asentamientos humanos son algunas de las actividades antrópicas que pueden afectar la calidad del agua (SOLSONA, 1999). Muchos ríos, lagos y embalses han sufrido impactos negativos como resultado de un aumento de las actividades humanas en zonas próximas a los mismos.

La planificación y gestión de los recursos hídricos deben de basarse en una información fiable, tanto con respecto a la demanda como al suministro de agua (BRAGA et. al. 1999). En este contexto, el diagnóstico de la calidad del agua superficial en cuencas agrícolas o agroforestales es una herramienta esencial para la planificación regional y permite establecer estrategias para reducir al mínimo la degradación del medio ambiente y mejorar la calidad de vida de la población (SANTOS, 2000).

La adopción de estrategias que minimicen la pérdida de nutrientes desde terrenos agrícolas resulta cada vez más necesaria debido a la creciente incidencia

de las fuentes de contaminación difusa en las aguas. Sin embargo, las medidas a tomar o las aproximaciones a seguir deben estar basadas en estudios de la variación espacial y temporal de cada nutriente tanto en el suelo como en las aguas, así como en los mecanismos de transporte y en el efecto de las diferentes prácticas agrícolas sobre las concentraciones de esos nutrientes (SANDE FOUZ et. al, 2005b). Así, según MOLINERO HUGUET et al. (1998), la causa principal de la contaminación de aguas superficiales y subterráneas en Galicia son las actividades agrícolas, en particular los vertidos de residuos y desperdicios de las mismas, siendo la concentración de los compuestos nitrogenados un buen indicador de este tipo de contaminación. La importancia de los excedentes de fósforo en el deterioro de la calidad las aguas superficiales durante algunos eventos erosivos también ha sido puesta de manifiesto (SANDE FOUZ et. al, 2005b)

Debido al creciente uso de fertilizantes orgánicos en la agricultura, y en particular las elevadas cantidades de purín, la Unión Europea estableció directivas como la 91/676/CEE con el objetivo de proteger la calidad del agua. Esta normativa tiene por objeto la adopción de buenas prácticas agrícolas, impidiendo que las aguas superficiales y las subterráneas sean contaminadas por nitratos contenidos en abonos orgánicos utilizados en la agricultura.

La contaminación difusa procedente de la agricultura supone en nuestro país otra gran preocupación, que está sobre todo ligada a la creciente aplicación de fertilizantes y plaguicidas, que pueden provocar graves problemas de eutrofización en los embalses y de contaminación de las aguas subterráneas (MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, 2000). La contaminación del agua también está vinculada a impactos ambientales, tales como el uso inadecuado de la tierra, el empleo indiscriminado del agua, la ausencia de la vegetación de ribera, la sedimentación, la erosión, la salinización, la contaminación, el sellado, la compactación, etc.

Por lo tanto, el estudio de la calidad del agua superficial es una herramienta importante para identificar posibles fuentes de contaminación que pueden perjudicar el uso del agua y para identificar acciones de prevención y remediación de la contaminación del agua. La calidad del agua se determina a través de la medida de determinadas características físico-químicos y de los iones solubles, en particular los iones mayoritarios, que provienen, en gran parte, de la disolución y meteorización de los materiales de la corteza terrestre.

La importancia de la agricultura en Galicia se refleja se refleja claramente en el uso de la tierra. De las 2 957 890 hectáreas disponibles, 1 761 652 ha (60%) están ocupadas por bosques, 479 903 ha (16%) se dedican a pastos 396 886 ha (13%) se destinan a cultivos y las 319 469 ha restantes (11%) a otras ocupaciones (MAGRAMA, 2011).

La producción de residuos de origen agrícola, y particularmente de purines en Europa está bien documentada; en su mayor parte, los purines están asociados a la cría de porcino y bovino (FAOSTAT, 2018). Durante 2016 en España se han producido de 40 a 50 millones de toneladas de los que cerca de 7 millones (6.909.000 toneladas) corresponden a Galicia de purín por año.

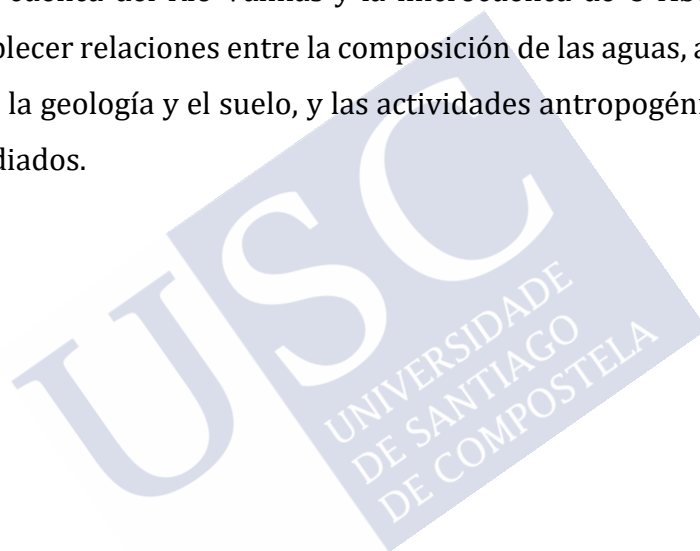
En Galicia, la composición química de las aguas superficiales ha sido estudiada previamente en numerosos trabajos. Los primeros estudios están basados en una o un número limitado de campañas de muestro efectuadas en fechas determinadas (GARCÍA PAZ et al., 1977; MEMBIELA et al., 1991.; ANTELO CORTIZAS, et al., 1996). Posteriormente, el estudio de la composición química del agua superficial ha sido objeto de varias tesis doctorales (VARELA MARTÍNEZ, 2002; RIAL RIVAS, 2007; PALLEIRO, 2016). VARELA MARTÍNEZ (2002) se centró en el estudio de la variabilidad espacial, considerando tres subcuencas dentro de una cuenca de mayores dimensiones. RIAL RIVAS (2007) efectuó determinaciones de algunos constituyentes mayoritarios y minoritarios y de características físico-químicas cada dos meses durante un período de dos años. PALLEIRO (2016) se centró en el estudio de los metales pesados a escala de evento.

Sin embargo, la composición química del agua no puede considerarse invariable, ni en el espacio como ni en el tiempo. Esto se debe a que tanto los procesos geoquímicos como los hidrológicos de los que depende la composición del agua son dinámicos y se desarrollan, a ritmo diverso. Por tanto, una composición química determinada, no queda completamente definida si no se refiere a un lugar y momento dados.

El presente trabajo pretende mejorar el conocimiento de que se dispone acerca de la variabilidad temporal de las concentraciones de algunos iones mayoritarios y minoritarios en dos sitios próximos a A Coruña. Para ello, se han determinado las concentraciones de diversos aniones (nitratos, cloruros y sulfatos) y cationes (sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, manganeso, cobre zinc, aluminio,

silicio, vanadio) en el cierre de una cuenca agroforestal que corresponde al Río Valiñas y de una microcuenca localizada en el término de O Abelar, próximo a la localidad de Mesón do Vento. En la primera cuenca se ha sido estudiado durante 14 años y en la segunda durante 10 años.

Se parte de la hipótesis de que el estudio de la variabilidad temporal de las concentraciones de sustancias solubles en las masas de agua superficiales viene determinada por factores geoquímicos e hidrológicos y, además, está afectada por la actividad antropogénica. Las pérdidas de macro- y micronutrientes de una cuenca hidrológica dependen también de estos factores y se cuantifican a partir de medidas de la concentración y el caudal a lo largo del tiempo. Por tanto, los resultados obtenidos en la cuenca del Río Valiñas y la microcuenca de O Abelar pueden ser útiles para establecer relaciones entre la composición de las aguas, algunos factores del medio como la geología y el suelo, y las actividades antropogénicas que afectan a los sitios estudiados.



2 INTRODUCCION

2.1 Aguas superficiales y su composición química

El agua es un recurso natural indispensable para la vida humana y el medio ambiente. Este recurso es limitado y sufre un alarmante deterioro debido al incremento de su consumo, a su uso inadecuado, al cambio climático y a la contaminación por actividades antropogénicas (SOUSA et al., 2018).

Las aguas superficiales discurren por la superficie de los terrenos emergidos, es decir por la plataforma continental y, de forma general, proceden de las precipitaciones que caen en cada cuenca. Se suelen distinguir dos tipos: lólicas y lénticas. Las aguas lólicas o corrientes son masas de agua que se mueven siempre en una misma dirección como, por ejemplo, ríos, manantiales, riachuelos, arroyos y ramblas. Las aguas lénticas son aguas interiores quietas o estancadas tales como los lagos, lagunas, charcas, humedales y pantanos (MAGRAMA, 2012).

Actualmente se reconoce que existe una crisis del agua en diversas regiones del mundo, y un elevado riesgo de agravamiento de la misma, como resultado del aumento del consumo, el despilfarro por gestión deficiente, la irregular distribución espacial, el cambio climático y el incremento de actividades antropogénicas que requieren un mayor uso de la misma (SOUSA et al., 2018).

Históricamente, los grupos humanos se han ido estableciendo en las cercanías de los ríos, lagos o áreas costeras, por su dependencia vital del medio acuático, originando así los primeros indicios del deterioro de la calidad del agua, que ha ido poniendo en evidencia una progresiva contaminación (CÁRDENAS y CÁRDENAS, 2009). A partir de la época de la revolución industrial se han producido numerosas emisiones antropogénicas a los diversos compartimentos del medio ambiente (suelos, aguas y atmósfera). En un primer momento, las dos fuentes principales eran la minería y la fundición pero, actualmente, otras fuentes son también significativas, como la descarga de lodos de depuradora, el uso de fertilizantes y plaguicidas comerciales, la diseminación de purín y la descarga de aguas residuales (DEKOV et al., 1998, NRIAGU, 1979, 1988). Estas actividades antropogénicas pueden provocar la emisión de grandes cantidades de sustancias tóxicas que llegan a las aguas superficiales. Entre ellas, los metales pesados son contaminantes ambientales de atención prioritaria por su capacidad de

bioacumulación y persistencia ambiental. A pesar de que algunos de estos elementos (manganeso, cobre, etc.) son esenciales para la vida vegetal y animal a concentraciones bajas, en exceso son tóxicos.

Las aguas naturales, al estar en contacto con diferentes entornos (aire, suelo, vegetación, subsuelo, etc.), incorporan sustancias procedentes de los mismos sobre todo por disolución o arrastre, pero también por otros mecanismos como por ejemplo el intercambio, en el caso de ciertos gases. Por tanto, la composición química de las aguas puede verse afectada por procesos naturales (sustancias disueltas en la precipitación, erosión, acción de los seres vivos), factores antropogénicos (actividades agrícolas, actividades mineras, efluentes locales vertidos por fuentes puntuales), que conducen a un aporte de compuestos (nutrientes, metales, sales, etc.) que llegan directamente a las aguas superficiales o se incorporan a las mismas a través del suelo (LIN et al., 2009, NYSTRAND et al., 2012).

La movilidad relativa de los elementos minoritarios en suelos es de suma importancia, en cuanto a su disponibilidad y su potencial de lixiviación para incorporarse a las aguas superficiales o subterráneas; esta movilidad depende de si el origen de dichos metales es natural o antrópica y, dentro de esta última categoría, del tipo de fuente antrópica (BURT et al., 2003). La descarga incontrolada de sustancias en el medio ambiente que contienen metales pesados, incluso en concentraciones que se pueden considerar traza, contribuye a su acumulación en los compartimentos acuáticos (SOUSA et al., 2018).

La degradación de la calidad del agua provoca efectos perjudiciales como modificación de los ecosistemas acuáticos, destrucción de recursos hídricos, riesgos para la salud, incremento del coste del tratamiento del agua para su uso, daño en instalaciones (incrustaciones, corrosiones, etc.) y destrucción de zonas de recreo.

Conocer la calidad del agua, mediante el estudio de las sustancias disueltas en la misma, es importante para las aguas destinadas al consumo humano, pero también para la destinada a otros usos como riego de cultivos, procesos industriales, fabricación de productos farmacéuticos; esta información también se requiere para la expedición de licencias ambientales, el diseño y la ejecución de programas de monitoreo en evaluaciones ambientales, y para regular y optimizar el

funcionamiento de las plantas de tratamiento, entre muchos otros fines (CÁRDENAS, 2003).

La composición del agua puede ser estudiada desde diferentes puntos de vista: químico, bacteriológico, isotópico, etc. A continuación, sin embargo, se hará referencia exclusiva a la composición química, es decir al conjunto de sustancias (generalmente inorgánicas) incorporadas al agua por procesos naturales. Las sustancias orgánicas disueltas en agua, aunque frecuentes, se encuentran, en general, en concentraciones muy inferiores a las medidas para los constituyentes inorgánicos.

La composición química del agua natural se define a partir de los análisis de muestras tomadas mediante protocolos adecuados y se cuantifica teniendo en cuenta la concentración de cada elemento o compuesto analizado. Se conocen más de 60 componentes inorgánicos y propiedades del agua natural que pueden encontrarse cuantificados en análisis químicos; sin embargo, por lo general, en estudios convencionales, se suelen determinar entre 10 y 20 variables, incluyendo componentes mayoritarios y diversos parámetros fundamentales.

La incorporación de los constituyentes al agua, en variedad y concentraciones diferentes, es posible debido a su elevado poder disolvente y a sus propiedades de combinarse y reaccionar con los componentes de la atmósfera, el suelo y las rocas. Por tanto, la incorporación de sustancias al agua comienza incluso antes de que se infiltre a través de la superficie del suelo o se escurra sobre la misma. Aerosoles, polvo, sustancias gaseosas y sales diversas presentes en la atmósfera, reaccionan con el agua marcando el primer esbozo de la composición química del agua superficial.

Por tanto, el agua que se infiltra en el suelo presenta unas características químicas definidas originadas en la atmósfera, o al interaccionar con la planta y la superficie del terreno; a su vez, mientras se desplaza a lo largo del perfil, el agua infiltrada puede sufrir modificaciones drásticas en su composición como consecuencia de un conjunto de interacciones físicas, químicas y biológicas complejas con el suelo.

Los factores que condicionan entonces la composición del agua superficial son múltiples. Entre ellos cabe citar: naturaleza y disposición espacial de los materiales con los que el agua entra en contacto, superficie y duración del contacto,

temperatura, presión, existencia de gases, grado de saturación del agua en relación con las distintas sustancias incorporables, etc.

La composición química de las aguas superficiales no puede considerarse invariable, tanto en el espacio como en el tiempo. Esto se debe a las interacciones agua-medio, que determinan dicha composición; tanto los procesos geoquímicos como los procesos hidrológicos de los que depende la composición del agua son dinámicos y se desarrollan, a ritmo diverso, tanto en el espacio como en el tiempo. En consecuencia, la composición del agua superficial debe contemplarse con la perspectiva de su posible variación espacio-temporal. Por tanto, una composición química determinada, no queda completamente definida si no se refiere a un lugar y momento determinados.

Como consecuencia de su composición y de acciones naturales externas el agua superficial presenta una serie de características físico-químicas que están relacionadas con su composición. A continuación se revisan tanto los elementos disueltos en las aguas naturales como las características físico-químicas de las mismas.

2.2 Sustancias disueltas y características físico-químicas del agua superficial

A pesar de la gran variabilidad de los elementos presentes en el agua superficial y de la de sus concentraciones, éstos han sido clasificados atendiendo a por su frecuencia de aparición y valor de concentración decrecientes en:

-Constituyentes mayoritarios o fundamentales

Aniones: $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-

Cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Otros: CO_2 , O_2 , SiO_4H , o SiO_2

-Constituyentes minoritarios o secundarios

Aniones: F^- , S^{2-} , SH^- , Br^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , BO_3^{3-}

Cationes. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Zn^{2+}

-Constituyentes traza

Al^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , etc.

Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que en condiciones particulares un constituyente minoritario puede alcanzar rangos de concentración que permitan incluirlo dentro de los mayoritarios. En un agua natural dulce estos constituyentes aparecen por lo general en forma iónica (sales casi totalmente disociadas) Con menor frecuencia se presentan en forma molecular, parcialmente disociadas o como iones complejos de sustancias orgánicas o inorgánicas. A continuación se hace una breve exposición de las características principales de los constituyentes más significativos.

2.2.1 Componentes mayoritarios

Anhídrido carbónico (CO_2), Bicarbonatos (HCO_3^-) y Carbonatos (CO_3^{2-})

El anhídrido carbónico disuelto en agua y los diversos compuestos que forma en ella juegan un papel muy importante en la química del agua. El anhídrido carbónico se disuelve en el agua en función de su presión parcial (PCO_2). Una parte permanece en disolución en forma de gas mientras otra reacciona con el agua para dar ácido carbónico (H_2CO_3) que se disocia parcialmente para dar iones carbonato y bicarbonato.

El CO_2 disuelto en agua procede fundamentalmente de la zona edáfica, en donde se origina por respiración de los organismos y descomposición de la materia orgánica; este compuesto en el suelo alcanza presiones parciales del orden de 10^{-1} a 10^{-3} bar, cuando en la atmósfera exterior se cifra en solamente 0,0003 bar.

La disolución de calizas y dolomías, potenciada por el aporte de CO_2 y/o ácidos orgánicos o inorgánicos es otra de las fuentes principales de carbonatos y bicarbonatos. Aunque con velocidades de incorporación al agua mucho menores, la hidrólisis de silicatos es otro de los mecanismos que puede dar lugar a la formación de estos iones.

En aguas con pH inferior a 8,3, es decir en la mayoría de las aguas naturales, la especie carbonatada dominante es el ion bicarbonato. En estas aguas la concentración de HCO_3^- suele variar entre 50 y 400 mg L⁻¹ aunque puede alcanzar valores de hasta 800 mg L⁻¹. Concentraciones de hasta 1000 mg L⁻¹ de HCO_3^- pueden encontrarse en aguas pobres en Ca^{2+} y Mg^{2+} o en las que se producen fenómenos de liberación de CO_2 (como por ejemplo reducción de sulfatos en áreas hidromórficas).

En síntesis, las formas en que puede encontrarse el CO_2 que se disuelve en agua pueden ser libres o combinadas. Dentro de las formas libres, a su vez, se distingue el llamado CO_2 agresivo y el compuesto H_2CO_3 , que se comporta como una forma equilibrante del CO_2 . Son formas combinadas de CO_2 los aniones CO_3^- y CO_3^{2-} .

Nitrato (NO_3^-), Nitrito (NO_2^-) y Amonio (NH_4^+)

Los compuestos nitrogenados presentes en las aguas naturales están íntimamente relacionados con el ciclo del nitrógeno (N). La mayor parte del N aparece en forma gaseosa en la atmósfera (78% en volumen), en forma oxidada constituye una relativamente importante fracción en los suelos y sustancias orgánicas (tejidos de animales o vegetales que lo extraen de la atmósfera o el suelo para su metabolismo). En las rocas, sin embargo, sólo se presenta como elemento minoritario.

El N puede aparecer en forma de NH_3 , NH_4^+ , y por oxidación, estas formas reducidas pueden transformarse en N_2 (gas) y, finalmente en nitrato (NO_3^-), que es la forma más usual y estable en que el nitrógeno se presenta en las aguas superficiales y subterráneas. Los procesos de oxidación-reducción de las especies nitrogenadas en el agua están influenciados por fenómenos biológicos y, en consecuencia los productos finales dependerán del número y tipo de organismos que intervengan en ellos.

Generalmente el NH_4^+ , o el amoniaco libre, NH_3 , aparecen sólo como trazas en aguas naturales, aumentando su concentración cuando el medio es fuertemente reductor. Este último compuesto es el producto final de la reducción de sustancias orgánicas o inorgánicas nitrogenadas que naturalmente se incorporan al agua subterránea. Dado que la presencia de amonio favorece la multiplicación microbiana su detección en cantidad significativa en el agua se considera como indicación de contaminación reciente probable.

El ion nitrito (NO_2^-) puede estar presente en las aguas bien como consecuencia de la oxidación del NH_3 o bien como resultado de la reducción, microbiana o no, de los nitratos. Su presencia en el agua ha de considerarse como un indicio fundado de una posible contaminación reciente (dada su inestabilidad) y, tal vez de la impotabilidad del agua debida a la toxicidad de este ion, consecuencia de su acción metahemoglobizante o hipotensiva.

No obstante la sola presencia de NO_2^- y NH_3 en el agua no debe ser considerada como resultado de una contaminación sin analizar las posibles causas de su presencia dado que en un acuífero las condiciones de oxidación no son siempre favorables y estos iones, incorporados de manera natural al agua del suelo y la zona no saturada, pueden mantenerse durante cierto tiempo en equilibrio con su forma oxidada, el NO_3^- .

Los NO_3^- pueden estar presentes en las aguas bien como resultado de la disolución de rocas que los contengan, lo que ocurre raramente, bien por la oxidación bacteriana de materia orgánica. Su concentración en aguas no contaminadas varía ampliamente aunque no suele sobrepasar los 10 mg L^{-1} .

El origen de los NO_3^- y las concentraciones que alcanzan en las aguas superficiales y subterráneas no siempre es claro. Son relativamente estables, pero pueden ser fijados por el terreno o ser reducidos a N_2 o NH_4^+ en ambientes reductores, con lo que se volatilizan. Se consideran indicadores de contaminación cuando alcanzan concentraciones elevadas.

El tipo de contaminación a que es debida su presencia en el agua está relacionada con las actividades urbanas, industriales y ganaderas y muy frecuentemente, con carácter no puntual, con las prácticas de abonados intensivos inadecuados con compuestos nitrogenados (NH_3 , $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$, NO_3NH_4 , etc.)

Puesto que las plantas sólo pueden aprovechar el N en forma de NO_3^- , el tipo de fertilizante aplicado condiciona la proporción de N utilizable por las mismas y, en consecuencia la cantidad no aprovechada por ellas que se infiltra hacia el acuífero.

La concentración de nitrato en el agua de infiltración depende, pues, del tipo de fertilizante y, además de la frecuencia, cantidad y modo de aplicación así como del nitrógeno orgánico o inorgánico ya existente en el suelo y otras características del mismo como porosidad, permeabilidad, humedad, etc.

El problema de la contaminación por NO_3^- , es de magnitud creciente en España, en Europa y a escala mundial y está alcanzando niveles de intensidad y extensión tales que se hace imprescindible la puesta en práctica de medidas efectivas que palien la situación y la reduzcan a límites razonables compatibles con el desarrollo agrícola (WADE et al., 2004; SANDE FOUZ et al., 2005).

Cloruros (Cl^-)

En general, si se exceptúan las evaporitas, los materiales de la corteza terrestre, por lo común, presentan escasa proporción de cloruros. En terrenos con rocas salinas, sin embargo, dada la elevada solubilidad de minerales como halita o silvina, los cloruros pasan rápidamente a la fase acuosa pudiendo alcanzar concentraciones muy altas.

El agua de lluvia puede ser una fuente importante de ion Cl^- , especialmente en zonas próximas a la costa. La concentración de Cl^- en el agua de lluvia disminuye rápidamente tierra adentro (GARCÍA PAZ et al., 1977).

El ion Cl^- , además de no formar sales de baja solubilidad, no se oxida ni se reduce en aguas naturales, no es adsorbido significativamente ni entra a formar parte de procesos bioquímicos, lo que le da un carácter de trazador casi ideal.

A escala mundial, la concentración de Cl^- en el agua es muy variable, desde menos de 10 mg L^{-1} a más de $2\,000$ ó $3\,000 \text{ mg L}^{-1}$. En salmueras naturales, próximas a la saturación de NaCl puede llegar a casi $200\,000 \text{ mg L}^{-1}$. El agua de mar contiene alrededor de $20\,000 \text{ mg L}^{-1}$ de Cl^- .

Sulfatos (SO_4^{2-})

El ion sulfato puede proceder de la meteorización y lavado de minerales que contienen azufre, de la oxidación de sulfuros que se encuentran ampliamente distribuidos en rocas ígneas y sedimentarias, de la descomposición de sustancias orgánicas. etc.

Sin duda la disolución de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) anhidrita (CaSO_4) y otros tipos de sulfatos dispersos en el terreno, representa frecuentemente el aporte cuantitativamente más significativo de este ion a las aguas.

El comportamiento del ion SO_4^{2-} puede desviarse significativamente del teórico predecible en base a los principios de su disolución, por su tendencia a formar iones complejos con Na^+ y Ca^{2+} y a incorporarse a procesos biológicos,

El ion sulfato está sometido a procesos de reducción especialmente en presencia de bacterias y de materia orgánica. En ambientes reductores, a pH inferior 7, la forma reducida estable es el H_2S , mientras que en soluciones alcalinas predomina el ion HS^- .

La mayoría de las aguas sulfurosas presentan contenidos apreciables de HS^- o H_2S que, incluso a concentración muy baja, confieren al agua el típico olor a huevos podridos.

En aguas dulces la concentración normal de SO_4^{2-} : puede variar entre 2 y 150 mg L^{-1} . En aguas salinas, asociado al Ca^{2+} , puede llegar a 5 000 mg L^{-1} : asociado con Mg^{2+} y Na^+ , en salmueras, puede alcanzar hasta 200 000 mg L^{-1} .

Sodio (Na^+)

El sodio es liberado por la meteorización de silicatos como la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y la disolución de rocas sedimentarias de origen marino y depósitos evaporíticos en que se presenta fundamentalmente como NaCl .

En regiones costeras, una fuente importante de Na^+ la constituyen los aportes de agua marina debido a la presencia de aerosoles en el agua de lluvia que se incorpora desde el mar.

Las sales de Na^+ son altamente solubles y tienden a permanecer en solución ya que no se producen entre ellas reacciones de precipitación como ocurre en el caso del Ca^{2+} y otros iones. Sin embargo, el Na^+ puede ser adsorbido en arcillas y otros constituyentes del complejo de cambio del suelo, lo que es más relevante en aquellos perfiles de elevada capacidad de cambio catiónico; en ocasiones puede ser intercambiado por Ca^{2+} provocando una disminución de la dureza de las aguas (ablandamiento natural).

La presencia de sodio en cantidades elevadas, como puede suceder en climas secos, en los que la evapotranspiración supera a la precipitación y limitando o impidiendo el lixiviado de este ion, es muy perjudicial para la agricultura. El exceso de sodio también tiende a impermeabilizar los suelos, especialmente en zonas de drenaje deficiente: la presencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} atenúa este efecto.

La concentración de Na^+ en aguas naturales es muy variable y raramente supera 100 o 150 mg L^{-1} en aguas dulces, siendo en climas húmedos esta cifra al menos del orden de 10 veces inferior. No obstante, en zonas evaporíticas, este ion puede alcanzar hasta 120 000 mg L^{-1} .

Calcio (Ca^{2+})

El calcio con frecuencia es el catión principal en la mayoría de las aguas naturales debido a su amplia difusión en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. En rocas ígneas aparece como constituyente esencial de los silicatos, especialmente en el grupo de las plagioclasas. En rocas sedimentarias aparece fundamentalmente en forma de carbonato: CaCO_3 (calcita y aragonito), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita) o de sulfato: $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (yeso) o $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ (anhidrita).

Los controles de la concentración de Ca^{2+} en el agua pueden resumirse en tres: a) equilibrio carbonático, b) aporte de H^+ (a su vez, función del aporte de CO_2) y c) intercambio iónico. Los dos primeros, íntimamente relacionados entre sí, limitan la concentración de Ca^{2+} a la correspondiente a las condiciones de equilibrio en función de PCO_2 , pH, HCO_3^- y CO_3^{2-} . El intercambio iónico entre el Ca^{2+} y otros cationes (Na^+ fundamentalmente), retenidos en la superficie de minerales con los que entra en contacto el agua, se potencia notablemente en terrenos arcillosos de baja permeabilidad.

La concentración de Ca^{2+} varía ampliamente en las aguas superficiales. Concentraciones entre 10 y 250 mg L^{-1} son frecuentes en aguas dulces, pero en zonas de rocas con composición félsica suelen ser inferiores; en aguas de terrenos yesíferos pueden llegar a 600 mg L^{-1} y en salmueras de CaCl_2 , hasta 50 000 mg L^{-1} .

Magnesio (Mg^{2+})

El magnesio, menos abundante que el Ca^{2+} en las aguas naturales, procede de la disolución de rocas carbonatadas (dolomías y calizas magnesianas), evaporitas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos; también puede proceder del agua marina, cerca de la costa.

La solubilidad de la magnesita (MgCO_3) en las aguas subterráneas naturales es mayor que la de la calcita (CaCO_3) por lo que, en condiciones normales, el MgCO_3 no precipita directamente de la disolución de modo que, para un período dilatado de tiempo, puede producirse cierto grado de sobresaturación respecto a los diferentes carbonatos magnésicos. Los procesos de intercambio iónico influyen también en las concentraciones de Mg^{2+} en aguas superficiales. El Mg^{2+} es retenido con preferencia al Ca^{2+} en suelos y rocas.

En aguas dulces naturales el contenido en ion Mg^{2+} es muy variable, y en general oscila entre 3 y 30 $mg\ L^{-1}$, de modo que no suele sobrepasar 40 $mg\ L^{-1}$. En terrenos calcáreos pueden rebasarse a veces 100 $mg\ L^{-1}$ y en terrenos evaporíticos pueden alcanzarse valores de 1 000 $mg\ L^{-1}$.

Potasio (K^+)

Procede de la meteorización de feldespatos y ocasionalmente de la solubilización de depósitos de evaporitas, en particular de sales tipo silvina (KCl) o carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

El K^+ tiende a ser fijado irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y de adsorción en las superficies de minerales con alta capacidad de intercambio iónico: por ello su concentración en aguas subterráneas naturales es generalmente mucho menor que la del Na^+ a pesar de que su contenido en las rocas es por lo común del mismo orden de magnitud o ligeramente inferior a la del Na^+ .

En aguas dulces el contenido K^+ no suele sobrepasar 10 $mg\ L^{-1}$ aunque en casos excepcionales pueden alcanzarse 100 000 $mg\ L^{-1}$ (salmueras). Cantidades de K^+ por encima de 10 $mg\ L^{-1}$ pueden, en ocasiones, ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales.

Sílice (H_4SiO_4 o SiO_2)

El origen fundamental de la sílice en el agua debe buscarse en los procesos de hidrólisis de feldespatos y silicatos en general. El cuarzo o la sílice amorfa, por su baja solubilidad, fuertemente dependiente de la temperatura, no son fuentes significativas del SiO_2 del agua superficial.

Aunque la sílice disuelta suele representarse como SiO_2 , en la mayoría de las aguas naturales aparece como H_4SiO_4 monomérico, que no comienza a disociarse hasta valores de pH superiores a 9, siendo su solubilidad prácticamente independiente del pH hasta dicho valor.

Por lo general la concentración de SiO_2 en aguas naturales no sobrepasa los 3-8 $mg\ L^{-1}$, (valor del orden de la solubilidad del cuarzo a 25°C) pero en ocasiones puede aproximarse a 100 $mg\ L^{-1}$.

Oxígeno disuelto

La determinación del oxígeno disuelto es una práctica cada vez más frecuente en los análisis químicos del agua. Su importancia deriva del hecho de su capacidad de oxidación de diferentes tipos de constituyentes que se encuentran en forma reducida y de modificar, en consecuencia, la solubilidad de los mismos.

En último término la fuente de oxígeno disuelto en aguas en contacto con el aire es la atmósfera. Una fuente indirecta es también el proceso de fotosíntesis. El contenido en oxígeno disuelto sirve como indicador de las condiciones bioquímicas del agua en un lugar y momento determinado. Aunque la convicción generalizada era que el oxígeno disuelto se consumía en procesos de oxidación de materia orgánica en la parte superior del suelo y la zona no saturada, existen evidencias, de que el contenido en oxígeno disuelto en la zona saturada puede ser notable.

La concentración de O_2 normal en las aguas superficiales puede llegar incluso a valores de saturación, variando en función de la presión y la temperatura (que varía con la temperatura, por ejemplo de $13,3 \text{ mg L}^{-1}$ a 10°C a $7,6 \text{ mg L}^{-1}$ a 30°C). Sin embargo las aguas anóxicas pueden ser frecuentes.

2.2.2 Componentes minoritarios

Se presenta a continuación una breve exposición de algunos de los componentes minoritarios disueltos en agua que han sido más estudiados.

Fósforo (P)

En las aguas naturales este elemento parece encontrarse en forma de ortofosfato (PO_4^{3-}). Al igual que el nitrato, el fósforo es un nutriente esencial para las plantas, pero se encuentra en concentraciones mucho menores que este, probablemente por su acusada tendencia a formar en el suelo iones complejos y compuestos de baja solubilidad elementos como el hierro, el aluminio y otros; además el fósforo es adsorbido por sedimentos hidrolizados y minerales de la arcilla tanto en el suelo como en los sedimentos.

Las principales fuentes de fosfatos se asocian a la explotación de rocas ígneas o sedimentarias marinas que contienen este elemento, a la industria de manufacturación de fertilizantes fosfatados, a las aguas residuales de origen urbano (detergentes) o ganadero, etc.

Hierro (Fe^{2+})

El hierro es un elemento esencial para el metabolismo de animales y plantas, en su calidad de micronutriente. El hierro en el agua se puede presentar en tres formas: *a)* hierro ferroso (Fe^{2+}), es decir la forma reducida y más soluble, *b)* hidróxido férrico (Fe^{3+}), que se forma cuando el agua entra en contacto con el oxígeno y tiende a precipitar y *c)* hierro orgánico. Cada una de estas formas puede darse independientemente o en combinación con las otras. El contenido en Fe del agua es función del pH, del oxígeno disuelto y de la presencia de otros compuestos (carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, etc.).

La concentración de este elemento en el agua está controlada por numerosos procesos de equilibrio químico como oxidación-reducción, precipitación y disolución de hidróxidos, carbonatos y sulfuros, formación de complejos especialmente con materia orgánica y también por la actividad metabólica de animales y plantas.

Concentración de hierro entre 0,1 y 10 mg L⁻¹ pueden ser comunes aunque aguas con pH entre 6 y 8 pueden presentar concentraciones de hasta 50 mg L⁻¹, cuando los contenidos en bicarbonatos son bajos. Lo más normal es que, en condiciones aeróbicas, el hierro disuelto se encuentre en concentraciones inferiores a 0,1 mg L⁻¹.

Manganeso (Mn^{2+})

Este elemento también es esencial para el metabolismo de las plantas. Aunque suele pensarse que el comportamiento es similar o presenta numerosos paralelismos con el del hierro, existen notables diferencias entre ellos. Se puede encontrar en forma de Mn^{2+} o en forma de complejo ($MnHCO_3^+$). Por regla general se encuentra en concentraciones inferiores a las del hierro.

Sin embargo, en determinadas materiales, como en los esquistos con formaciones dendríticas de pirolusita, el Mn puede encontrarse en cantidades apreciables. En cantidades elevadas, el Mn produce sabor desagradable en el agua lo que evita a menudo su ingestión en grandes dosis.

Cobre (Cu^{2+})

El cobre es un elemento traza, esencial para las plantas y los animales. El cobre (Cu^{2+}) que contienen las aguas superficiales está con frecuencia relacionado con la actividad antrópica. Los vertidos de origen industrial, o procedentes de la extracción minera pueden aportar grandes cantidades de cobre. La contaminación difusa a partir de terrenos agrícolas, en particular los dedicados a la vid y cultivos a los que se aplica sulfato de cobre, es una fuente importante. Además, en el agua potable puede existir debido a la corrosión de las cañerías de viviendas y el vertido o lixiviado de conservantes de madera, también, por el sulfato de cobre que se aplica para controlar las algas en plantas de potabilización. En concentraciones muy altas la presencia de Cu^{2+} da un sabor muy desagradable al agua.

Zinc (Zn^{2+})

El zinc también es un elemento traza esencial. Juega un papel importante en la salud humana. Las aguas que drenan zonas mineras, o los vertidos industriales pueden contener cantidades muy elevadas de zinc (Zn^{2+}). Las actividades agrícolas y ganaderas pueden aportar asimismo cantidades adicionales de Zn^{2+} a las aguas superficiales.

Aluminio (Al^{3+})

El aluminio que se encuentra en las aguas, en general, procede, principalmente de la estructura de las arcillas. Puede estar presente en sus formas solubles o en sistemas coloidales, responsables de la turbidez del agua. En las aguas, las concentraciones altas de aluminio (Al^{3+}) están asociadas a un pH bajo.

Vanadio (V)

El vanadio es un elemento traza que frecuentemente se encuentra asociado a y otros metales como Fe, Ti, Al y U. El uso industrial del vanadio puede dar lugar a vertidos que origina un contenido elevado de este elemento en las aguas.

Mercurio (Hg)

Se considera al mercurio un contaminante no deseable del agua, ya que es un metal pesado muy tóxico para el hombre. En el agua, se encuentra principalmente en forma inorgánica, que puede pasar a compuestos orgánicos por acción de los microorganismos presentes en los sedimentos. De estos, puede trasladarse al plancton, a las algas y, sucesivamente, a los organismos de niveles tróficos superiores como peces, aves rapaces e incluso al hombre.

Plomo (Pb)

Su presencia en aguas superficiales generalmente proviene es consecuencia de vertidos industriales. En instalaciones antiguas, la mayor fuente de plomo en el agua de bebida proviene de las tuberías de abastecimiento y de las uniones de plomo. Si el agua es ácida, puede liberar gran cantidad de plomo de las tuberías, principalmente en aquellas en las que el líquido permanece estancado por largo tiempo.

Fluoruro (F⁻)

Se admite, en general, que este ion está relacionado con la alteración de rocas plutónicas. Disuelto en agua, su concentración raramente sobrepasa 2 mg L⁻¹. El flúor es esencial para la estructura ósea y dental de los animales superiores y el hombre. En concentraciones superiores a 1 mg L⁻¹ puede ser nocivo mientras que si no está presente o su concentración es ínfima pueden producirse caries.

Bromuro (Br⁻)

Este ion se comporta de modo similar al Cl⁻, pero es mucho menos abundante. Al igual que el Cl⁻, no reacciona con otros componentes y el contenido del terreno en los mismos es muy pequeño. Por tanto, se les considera trazadores químicos próximos al ideal, ya que en aguas dulces están permanentemente en solución. En agua de mar está en concentraciones de 65 mg L⁻¹. La relación Cl/Br se ha usado como trazador hidrogeoquímico y es generalmente mucho mayor en aguas continentales que en el agua del mar.

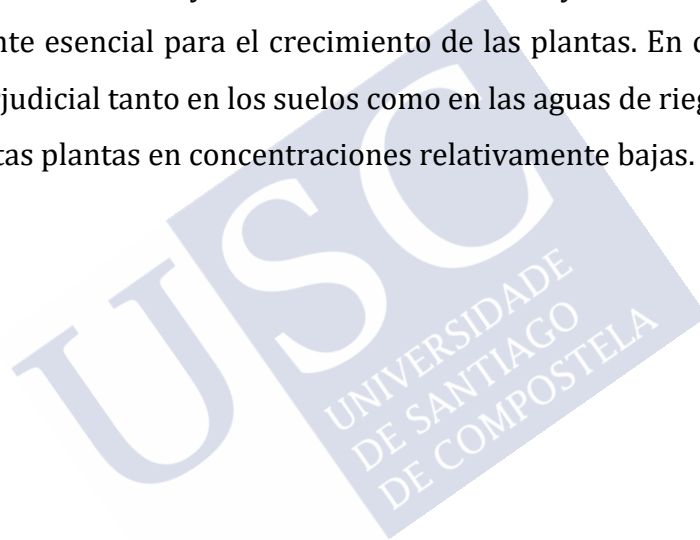
Ioduro (I)

Aunque no suele aparecer más que como elemento traza es esencial para la nutrición humana. Su circulación parece estar notablemente influenciada por procesos bioquímicos. En agua del mar su concentración es de 60 mg L⁻¹.

Boro (B)

Puede proceder de materiales y fuentes variadas, entre otros, de la alteración de rocas ígneas, de gases o emanaciones volcánicos, del agua de mar, que contiene 4,6 mg L⁻¹ de este elemento y desde la que puede vaporizarse, de formaciones evaporíticas y también de detergentes.

Se trata de un constituyente minoritario en la mayoría de las aguas, siendo un micronutriente esencial para el crecimiento de las plantas. En concentraciones excesivas es perjudicial tanto en los suelos como en las aguas de riego pudiendo ser tóxico para ciertas plantas en concentraciones relativamente bajas.



2.2.3 Características fisicoquímicas

El agua natural, como consecuencia de su composición química y de acciones naturales externas, presenta una serie de propiedades o características fisicoquímicas entre las que se pueden citar: color, turbidez, sabor, temperatura, conductividad eléctrica, dureza, etc. Estas propiedades varían en el espacio y en el tiempo. A continuación se describen las más representativas y que se analizan más habitualmente.

Temperatura

La temperatura del agua, en un punto y momento determinado, representa un estado de equilibrio entre los "aportes" y las "extracciones" caloríficas en el mismo.

A efectos prácticos, puede considerarse que en las aguas superficiales la influencia térmica más significativa es la de las variaciones diarias o estacionales de la temperatura ambiente. La distribución espacial de temperaturas depende de la conductividad térmica e hidráulica del medio, de la relación longitud/profundidad de la cuenca, configuración del nivel freático, distribución de la temperatura ambiente respecto a las zonas de recarga y descarga, etc.

En cualquier caso, la temperatura es un parámetro importante en lo que se refiere al control del quimismo de las aguas, en particular cuando entre áreas diferentes del acuífero existen notables diferencias de la misma. La temperatura es uno de los parámetros físicos más importantes, pues por lo general influye en el retardo o aceleración de la actividad biológica, la absorción de oxígeno, la precipitación de compuestos, la formación de depósitos, la desinfección y los procesos de mezcla, floculación, sedimentación y filtración.

pH

El valor del pH define la acidez de una agua, siendo para aguas neutras $\text{pH}=7$ para aguas ácidas $\text{pH} < 7$ y para aguas básicas $\text{pH} > 7$.

El pH aumenta con el aumento de temperatura hasta en un 8% por lo que debe referirse a la temperatura de medida in situ. Por regla general el pH de las aguas naturales se mantiene entre 6,5 y 8, aunque excepcionalmente puede variar entre 3 y 11.

El pH juega un papel importante en muchos procesos químicos y biológicos de las aguas naturales (equilibrio carbonatado procesos redox, etc.). Es fácilmente alterable por lo que su determinación debe hacerse en el momento de la toma de muestra que pueden influir en la solubilidad de determinadas sustancias, como por ejemplo CaCO_3 .

Conductividad, residuo seco y total de sólidos disueltos

Como consecuencia de su contenido iónico, el agua se hace conductora de la electricidad. A medida que la concentración iónica aumenta, aumenta también hasta cierto límite la conductividad (C) o capacidad de un agua para conducir la corriente eléctrica. La unidad de medida de conductividad es el $\mu\text{S cm}^{-1}$ (microsiemens cm^{-1}) o $\mu\text{ho cm}^{-1}$ (microohmio cm^{-1}), ambas equivalentes.

La variación de temperatura modifica notablemente la conductividad. Para disoluciones diluidas se estima que el aumento de temperatura en 1°C se traduce en un aumento de alrededor del 2 % en la conductividad.

Se denomina "residuo seco" (RS) a las sustancias que permanecen después de la evaporación de un volumen determinado de agua, generalmente un litro, una vez eliminadas las que hubieran estado en suspensión.

El total de sólidos disueltos (TSD) mide el peso de todas las sustancias disueltas en el agua, sean o no volátiles. Aunque residuo seco y total de sólidos disueltos suelen tomarse como sinónimos, no son exactamente equivalentes debido a los procesos de deshidratación, pérdida de CO , etc. que se producen al calentar el agua, hasta 110°C por lo general para determinar el residuo seco.

Diversos factores (tipo de ion, grado de disociación movilidad iónica. etc.) determinan que no exista una relación estrecha entre conductividad y TSD o RS. En todo caso se han propuesto diferentes relaciones de proporcionalidad entre estos parámetros.

Los valores de conductividad de las aguas subterráneas naturales varían considerablemente. En aguas dulces pueden oscilar entre 10 y $2\,000\ \mu\text{S cm}^{-1}$; en salmueras pueden alcanzarse valores de $100\,000\ \mu\text{S cm}^{-1}$.

Alcalinidad TAC v TA

La alcalinidad de un agua determina su capacidad para neutralizar ácidos. Esta capacidad debe definirse, pues, para ciertos rangos de pH. Así la alcalinidad TAC mide la capacidad de neutralización hasta pH=4,5 y la alcalinidad TA hasta pH=8,3.

En la mayoría de las aguas naturales la alcalinidad está producida prácticamente por los iones carbonato y bicarbonato aunque, en ocasiones otros ácidos débiles como el silícico, fosfórico, bórico y ácidos orgánicos pueden contribuir de forma notable al desarrollo de esta propiedad. El valor de la alcalinidad TAC está comprendido por lo común entre 100 y 300 mg L⁻¹ de CaCO₃, mientras el de TA suele oscilar entre 0 y 10 mg L⁻¹ de CaCO₃.

Turbidez

La turbidez se origina por las partículas en suspensión o coloides. Es decir, está causada por las partículas que por su tamaño, se encuentran suspendidas y reducen la transparencia del agua en menor o mayor grado. La medición de la turbidez se realiza mediante un turbidímetro o nefelómetro, siendo la unidad utilizada la unidad nefelométrica de turbidez (UNT).

No se conocen sus efectos directos de la turbidez sobre la salud, pero afecta a la calidad estética del agua.

Color

Esta característica del agua puede estar ligada a la turbidez o mostrarse independiente de ella. Actualmente, todavía no es posible establecer las estructuras químicas fundamentales de las especies responsables del color, se atribuye comúnmente a la presencia de taninos, lignina, ácidos húmicos, ácidos grasos, ácidos fúlvicos, etc. Se considera que el color natural del agua puede originarse por las siguientes causas: la materia orgánica del suelo, la presencia de hierro, manganeso y otros compuestos metálicos.

En la formación del color en el agua intervienen, entre otros factores, el pH, la temperatura, el tiempo de contacto, la materia disponible y la solubilidad de los compuestos coloreados.

Olor y sabor

El sabor y el olor están estrechamente relacionados y constituyen un criterio de aceptación o de rechazo por parte del consumidor. La falta de olor puede ser un indicio indirecto de la ausencia de contaminantes, tales como los compuestos fenólicos, por otra parte, la presencia de olor a sulfuro de hidrógeno puede indicar una acción séptica de compuestos orgánicos en el agua.

Las sustancias generadoras de olor y sabor en aguas crudas pueden ser o compuestos orgánicos derivados de la actividad de microorganismos y algas, o provenir de descargas de desechos industriales

Dureza

La dureza de un agua mide la capacidad de ésta para consumir jabón o producir incrustaciones. Aunque en la reacción con jabón para producir compuestos insolubles pueden intervenir Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, etc., actualmente la dureza se define en términos de contenido en Ca y Mg (dureza total). Menos utilizados son los términos dureza permanente y dureza temporal que representan la parte de la dureza asociada al Cl^- y SO_4^{2-} y la parte asociada a las especies carbónicas respectivamente. Al igual que el TA y el TAC la dureza suele expresarse en mg L^{-1} de CaCO_3 , bien en grados franceses ($^{\circ}\text{F}$). [$1^{\circ}\text{F} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3] aunque esta última unidad va cayendo en desuso.

La dureza de las aguas subterráneas naturales varía generalmente entre 10 y 300 mg L^{-1} de CaCO_3 , pudiendo llegar a 2 000 o más.

Demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO)

La demanda química de oxígeno mide la capacidad de un agua para consumir oxidantes en procesos químicos (materia orgánica oxidable. Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , etc.). En aguas naturales el valor usual de DQO varía desde 1 a 15 mg L^{-1} .

La demanda bioquímica de oxígeno es la cantidad de oxígeno precisa para eliminar por procesos biológicos aerobios la materia orgánica contenida en un agua. Suele referirse a un periodo de cinco días. En aguas subterráneas por lo general la DBO, suele ser inferior a 1 mg L^{-1} de O_2 . En los países anglosajones la demanda bioquímica de oxígeno suele denominarse demanda biológica de oxígeno.

2.3 Factores y procesos hidrológicos, geoquímicos y antrópicos

2.3.1 Incorporación de compuestos químicos a las aguas

La composición del agua superficial continental, al igual que la calidad de las mismas depende de la interacción de una serie de factores y procesos hidrológicos y geoquímicos; además dicha composición puede verse modificada tanto por causas naturales como por factores externos. Cuando los factores externos que modifican la composición química del agua, llegando a degradar su calidad natural, son ajenos al ciclo hidrológico, se habla de contaminación. La prevención, control y resolución de los problemas derivados de la contaminación de las aguas constituye uno de los objetivos que deben plantearse en cualquier política avanzada de gestión de recursos hídricos.

La incorporación de solutos al agua, y la modificación de la composición de la misma ocurren continuamente a lo largo de las sucesivas fases del ciclo hidrológico, incluyendo condensación, precipitación, infiltración, escorrentía, circulación subterránea tanto en la zona vadosa como en la saturada. Los procesos de evaporación y evapotranspiración también contribuyen a aumentar la concentración de las sustancias disueltas en el agua.

La precipitación constituye la entrada principal de agua al sistema hidrológico continental (MUSY, 2001) y presenta una notable influencia en la composición inicial del agua que se infiltra en el suelo. Por otra parte, la precipitación es el factor climático que más influye en la erosión del suelo (NAVARRO et al., 2009) que moviliza tanto materiales sólidos como sustancias disueltas hacia las aguas superficiales. Por tanto, de su cantidad, intensidad y distribución depende tanto la infiltración como el volumen de flujo de escorrentía que se desliza como una capa uniforme sobre el terreno, llevando sustancias minerales en suspensión (SUÁREZ DE CASTRO, 1980), por lo que es un agente de transporte de sustancias hacia las aguas superficiales.

La distribución estacional de las precipitaciones es desigual dependiendo de las zonas y las estaciones del año. Además, existen varios factores que influyen en esta distribución como, por ejemplo, proximidad a océanos, existencia de gradientes térmicos inestables, orografía, altas presiones subtropicales, circulación atmosférica, corrientes marítimas y otros. Esta distribución estacional afecta a los

mecanismos de incorporación de los solutos al agua, así como a los procesos modificadores de la composición.

2.3.2 Origen de las sustancias disueltas en el agua superficial natural

Dentro del ciclo hidrológico pueden distinguirse, a grandes rasgos, dos sistemas o ámbitos en que el agua superficial adquiere y ve modificado su composición química: atmósfera y zona no saturada; además, cuando la zona saturada contribuye al caudal de las aguas superficiales también influye en la composición química de la misma.

La atmósfera está constituida por gases (N_2 , O_2 , H_2O en forma de vapor, CO_2 , etc.), aerosoles, polvo atmosférico y sales de diversa procedencia que reaccionan con el agua de lluvia, principal fuente de las aguas continentales, configurando ya el quimismo inicial del agua de infiltración. En áreas no contaminadas el agua de lluvia presenta por lo general sólo una débil mineralización y una ligera o moderada acidez (pH entre 5 y 6), carácter oxidante y gran capacidad, en consecuencia, de alterar los materiales con lo que entre en contacto en la zona no saturada, desde el momento de su infiltración a través de la superficie del suelo. La composición química del agua de lluvia viene condicionada por la situación geográfica, el clima, la actividad biológica, el tipo y manejo del suelo, la vegetación, etc., tanto en lo que se refiere al tipo de constituyentes como a las concentraciones de éstos. En la zona no saturada, durante los procesos de infiltración y transferencia de agua hasta alcanzar el nivel freático, el quimismo del agua sufre modificaciones radicales como consecuencia de las nuevas condiciones a que el agua se ve sometida. Entre ellas cabe citar:

- Concentración por evapotranspiración
- Contacto con materiales de acusada capacidad de cesión de elementos solubles al agua al encontrarse hidrolizados.
- Capacidad del suelo para generar gran cantidad de ácidos (H_2CO_3 , ácidos húmicos, etc.).
- Capacidad del suelo para consumir el oxígeno disuelto en el agua en la oxidación de la materia orgánica.
- Intercambio de gases entre el aire del suelo y el aire exterior.

Tanto si el balance entre precipitación y evapotranspiración es positivo como negativo, el agua que se incorpora a la zona saturada presenta, por efecto de la

evapotranspiración mayor salinidad que el agua de precipitación. La capacidad del suelo para generar ácidos deriva fundamentalmente de la reacción entre el agua y el CO_2 producido por oxidación de la materia orgánica, de la respiración del sistema radicular vegetal, de la respiración microbiana, de reacciones anaerobias de reducción de sulfatos o nitratos. etc. La reacción del CO_2 con el agua produce ácido carbónico (H_2CO_3) que es consumido en reacciones de ataque a diversos minerales: calcita, albita. etc., mientras haya aporte continuo de CO_2 . Todos estos fenómenos modifican notablemente la composición del agua de lluvia que llega a adquirir en la zona edáfica y no saturada, su composición y características casi definitivas.

Una vez alcanzada la zona saturada, el agua infiltrada se incorpora al sistema de flujo de un acuífero determinado y ve modificada su composición en función de las características de cada uno de ellos. El agua subterránea realiza recorridos muy variables y en determinadas condiciones puede descargar en la superficie e incorporarse de nuevo al sistema superficial, afectando a la composición química del mismo. Por tanto, el conjunto de materiales por los que circula el agua y con los que interacciona en la zona saturada, antes de incorporarse de nuevo a la superficie constituye el tercer sistema en que el agua superficial adquiere o modifica su quimismo. Composición de la roca, textura, porosidad, grado de fisuración, estructura regional, así como presión, temperatura, tiempo de permanencia y de contacto agua-roca, secuencia en que el agua atraviesa determinados minerales, etc., pueden tener una influencia decisiva en la adquisición y evolución del quimismo. El tipo de flujo también tiene una notable transcendencia en la mineralización del agua subsuperficial y subterránea. Aguas con largos recorridos suelen presentar, en igualdad de otras circunstancias una mayor mineralización que aguas de corta circulación. Aguas recogidas en la zona infiltración suelen tener menos sólidos disueltos que un agua que descarga tras una fase más o menos duradera de circulación profunda.

2.3.3 Mecanismos de incorporación de solutos al agua

La incorporación de solutos al agua está ligada estrechamente a la meteorización de los materiales de la corteza terrestre, y al tipo de suelo y el uso del mismo. Esta incorporación puede realizarse de forma inmediata, por disolución de sales directamente solubles, o tras una serie de transformaciones químico-

biológicas previas a la solubilización. Cuando un electrolito se disuelve en agua las moléculas de ésta arrancan iones de la red cristalina que, a causa de su carga, se unen a las moléculas polarizadas del agua. Por tanto, si no existe intercambio de los materiales que reaccionan ni de los productos de reacción con el exterior, se produce una incorporación de iones desde el sólido a la fase líquida y un retorno desde la disolución a la superficie del sólido hasta que las velocidades en los dos sentidos se igualan. Cuando se alcanza esta igualdad el sistema llega a la condición de equilibrio: a partir de ese momento el sistema no estaría sometido, de modo natural, a cambios de composición química.

Aunque en general un sistema acuífero no puede ser considerado, en rigor, un sistema cerrado, partes o subsistemas del mismo reúnen a menudo las condiciones suficientes para poder ser considerados como tales y para que en ellos sean aplicables las leyes del equilibrio químico. En contraposición con las sustancias directamente solubles otras muchas lo son en muy pequeño grado y han de ser transformadas química o biológicamente antes de ser solubilizadas. Entre los procesos de transformación (alteración o meteorización química) los más significativos son:

- Hidratación o incorporación del agua a la red cristalina de los minerales para formar hidratos. El ejemplo típico es la transformación de la anhidrita (CaSO_4), compacta y relativamente poco soluble en yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), más soluble.

- Hidrolisis o descomposición de minerales baja la acción de H^+ y OH^- , procedentes de la descomposición del agua. Un ejemplo característico es la ionización de silicatos, relativamente insolubles, que conduce a la solubilización de N^+ , K^+ , Ca^{2+} , SiO_4H_4 , etc., así como a la formación de minerales de la arcilla. El proceso depende de la disponibilidad de H^+ , tipo de catión existente en la red, área expuesta al ataque, etc., y es más rápido e intenso a bajo pH y elevada temperatura.

- Oxidación-reducción. Numerosos elementos poseen diversos estados de oxidación a los que van ligadas propiedades características de cambios de solubilidad en el momento de formar compuestos. Reacciones en las que se producen cambios en el estado de oxidación pueden facilitar, entonces, la solubilización de diferentes elementos. Reacciones de este tipo son las de oxidación de sulfuros, reducción de sulfatos, oxidación-reducción de hierro y manganeso, procesos de nitrificación, etc. Aunque los conocimientos sobre el particular son

escasos, parece fuera de duda que las bacterias son los agentes catalizadores de gran número de reacciones redox.

- Variación del pH. Estas variaciones desempeñan un papel importante en procesos de solubilización de diversas sustancias a través de su influencia sobre las condiciones de hidrólisis, procesos redox, fenómenos de adsorción, etc. La disolución de carbonatos y la hidrólisis de silicatos, así como la formación de iones complejos que puede traducirse en marcadas variaciones de solubilidad están controladas por el rango de pH en que estos procesos se desarrollan.

- Acciones biológicas. Su interés en el proceso de alteración previo a la puesta en solución de algunos elementos procede de su capacidad de provocar algunas reacciones a través de cambios de pH, de intervenir como catalizadores disminuyendo la energía de activación de reacciones redox, etc.

Tanto estos mecanismos como los procesos de modificación del quimismo que se describen a continuación pueden tener lugar en diferentes compartimentos de la zona no saturada y la zona saturada, dependiendo su efectividad de las condiciones locales específicas.

2.3.4 Modificación de la composición del agua por contaminación

Una vez incorporados los constituyentes al agua subterránea ésta adquiere una configuración composicional determinada que, sin embargo, no se mantiene invariable durante el recorrido del agua. El grado de modificación de la composición depende del tipo e intensidad de los procesos a que el agua esté sometida, de la posible simultaneidad de los mismos y más frecuentemente, del orden de actuación de aquellos en el espacio y en el tiempo. Los fenómenos modificadores más frecuentes se describen brevemente a continuación:

- Concentración. El aumento de concentración puede ser el resultado tanto de la disolución como de la hidrólisis, hasta que se alcance el producto de solubilidad de la sal correspondiente. Puede producirse también por evapotranspiración y en casos particulares incluso por enfriamiento y por ósmosis. El efecto de la evaporación puede ser muy complejo y conducir a quimismos muy diferentes en función de la composición inicial y de las concentraciones relativas de los elementos disueltos. El efecto del enfriamiento sólo resulta significativo en áreas de clima relativamente árido.

- Reducción. En el apartado anterior ya se hizo referencia a los procesos redox. Uno de los más típicos es la reducción de sulfatos a sulfuros, en ambiente reductor y bajo la acción de bacterias (*Sporovibrio*, *Desulfuricans*. etc.) con consumo de O_2 y producción de CO_2 . En aguas que han sufrido reducción de sulfatos se produce una acusada disminución del contenido en el ion SO_4^{2-} . Otro ejemplo típico es la reducción de nitratos a N_2 o NH_4^+ .

- Temperatura. La temperatura es un parámetro que afecta notablemente a la solubilidad de diferentes sales en el sentido de aumento de solubilidad con el aumento de temperatura la calcita y la dolomita, en cambio, presentan mayor solubilidad a menor temperatura, lo que puede tener repercusiones en el quimismo del agua áreas en que se producen flujos de largo recorrido a profundidades grandes.

- Mezclas. Una situación frecuente en la dinámica de las aguas subterráneas es la de mezcla de aguas con diferente contenido iónico. El efecto de ion común puede conducir entonces a la precipitación de ciertas sales.

- Orden secuencia 1 de interacción. Medio de sedimentación, estructura, geometría, cambios de facies a lo largo del trayecto de las aguas superficiales, etc., determinan una secuencia de materiales de composición definida con los que el agua entra en contacto. A lo largo del flujo, el agua puede encontrar una secuencia mineralógica completa que da origen a una composición determinada. Si la secuencia fuera la inversa la composición final del agua sería, posiblemente, muy distinta.

2.3.5 Aportes de contaminantes al agua

La composición del agua no solo es el resultado de procesos naturales, sino que también depende de factores externos, entre ellos las actividades humanas, en particular del uso y ocupación del suelo que se producen en una cuenca determinada (PRICE, 2003; MARTÍNEZ et al., 2006, CORADI et al., 2009). Además, como se ha indicado anteriormente, cuando las actividades antrópicas modifican de tal modo la composición química del agua, que llegan a degradar su calidad natural se habla de contaminación.

La contaminación del agua, por tanto, consiste en la alteración de sus propiedades físicas, químicas y/o biológicas por la acción de procesos ajenos al ciclo

hidrológico que producen resultados indeseables. Principalmente, se debe a las actividades antrópicas ya que estas generan sustancias solubles que pueden pasar a la atmósfera, al suelo, a la vegetación o bien pueden ser vertidas directamente en las aguas superficiales. Desde compartimentos del medio terrestre los contaminantes pueden ser transportados a las aguas superficiales y subterráneas mediante procesos de transferencia más o menos complejos. (BONILLA PORTILLA, 2013).

2.3.5.1 Transporte de contaminantes del medio terrestre al acuático

Por tanto, los contaminantes pueden ser transferidos hacia los sistemas acuáticos superficiales, de forma directa por vertido o por deposición sobre la superficie del agua e indirectamente por escorrentía superficial o flujo subsuperficial. La transferencia de los contaminantes en los suelos y aguas subterráneas puede seguir varias rutas, en las que están implicados varios mecanismos y procesos; por ejemplo un contaminante puede sufrir fenómenos de adsorción o desorción química al interactuar con las partículas minerales del suelo y la materia orgánica (Figura 1).

En la Figura 1 se aprecia como la erosión del suelo juega un papel relevante, siendo uno de los caminos por el que los contaminantes adsorbidos son transferidos al agua. El material erosionado de los continentes a los océanos es transportado principalmente por los ríos (MARTIN y WHITFIELD, 1983), tanto en forma sólida como disuelta (sedimentos suspendidos y de carga en lecho). La distribución relativa de elementos entre el soluto y las fases particuladas depende de la movilidad de los componentes químicos sometidos a condiciones de intemperie y el transporte. Los mecanismos de transporte dependen de la naturaleza y concentración de ligandos minerales y orgánicos presentes en la fase disuelta, así como de la naturaleza y cantidad de partículas minerales y orgánicas.

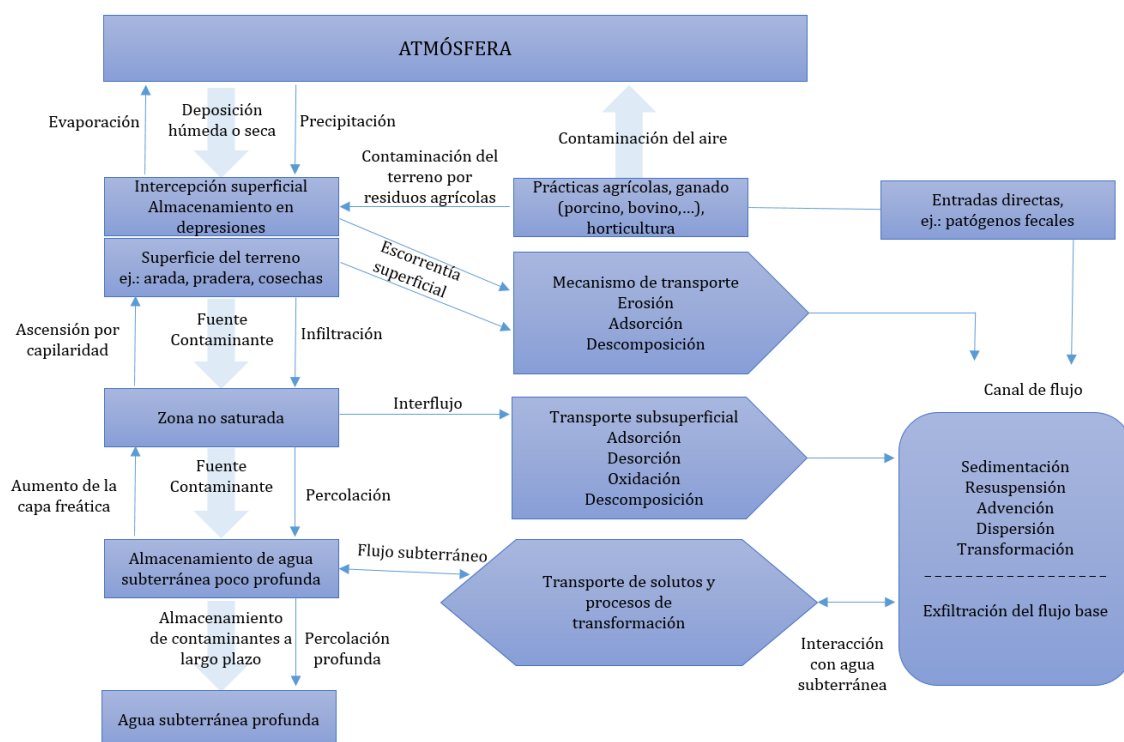


Figura 1: Principales rutas y procesos de transferencia de contaminantes desde el medio terrestre al acuático.

Además, los contaminantes están sometidos a procesos biológicos como estabilización, transformación, oxidación y degradación, mientras que la acción de procesos físicos puede conducir a la dispersión o dilución de los mismos (SANDE FOUZ, 2005).

En la zona no saturada, al igual que en las aguas superficiales, los iones transitan en solución, y para que se produzca su precipitación química han de quedar sometidos a condiciones específicas de solubilidad, o de sobresaturación, como las que ocurren en las salinas. En ocasiones, los aniones y cationes son fijados por organismos para construir sus caparazones, como muchos moluscos, algunas algas microscópicas (diatomeas), u otros microorganismos, que fijan el carbonato cálcico de las aguas. También es posible que la mezcla con otros fluidos produzca la precipitación de determinados compuestos. Por ejemplo, las emisiones volcánicas submarinas producen la salida de abundantes metales pesados y formas químicas del azufre, provocando la precipitación de sulfuros de esos metales.

Por tanto, la contaminación del agua es un problema que se produce a diferentes escalas: local, regional y mundial. Está relacionado con la contaminación del aire y con el manejo de los recursos de la tierra. Como resultado de la actividad humana, la contaminación ambiental causada por el uso y emisión de una amplia

gama de compuestos ha alcanzado proporciones graves a nivel global (RADOVIĆ et al., 2015).

Por todo ello, la realización de estudios hidrológicos e hidrogeoquímicos en las cuencas fluviales, a diferentes escalas, es muy importante debido a la necesidad de comprender el funcionamiento de los procesos que controlan la transferencia de contaminantes al agua y los impactos del cambio de uso de la tierra en la calidad y cantidad de las aguas (WHITEHEAD y ROBINSON, 1993).

La contaminación de las aguas puede estar originada por fuentes puntuales o por fuentes difusas. Por otro lado, las actividades humanas que producen contaminación se clasifican en: urbanas, industriales, agrícolas y ganaderas. Cada uno de estos grupos de actividades genera contaminación en diferente forma y cantidad y se describen a continuación.

2.3.5.2 Fuentes puntuales y difusas

Las fuentes más significativas de contaminación puntual son principalmente vertidos de aguas residuales urbanas, industriales, procedentes de aguas de refrigeración, de plantas desaladoras, así como los generados en vertederos e instalaciones para la eliminación de residuos, filtraciones de suelos o emplazamientos contaminados (AUGAS DE GALICIA, 2010). Estas actividades dan lugar a productos o subproductos que contribuyen a deteriorar la calidad de las aguas. Los vertidos de sustancias de desecho han adquirido una importancia indiscutible como fuentes de contaminación por sus consecuencias actuales y posiblemente también futuras (SANDE FOUZ, 2005).

Hasta hace pocos años, el enfoque general con respecto a la contaminación de los cursos de agua se centraba en la contaminación puntual. Actualmente existe una creciente preocupación por la contaminación difusa (JARVIS, 2002), que se refieren a la descarga de contaminantes al medio acuático a partir de un conjunto de puntos dispersos o áreas grandes cuyo control y detección es, a menudo, difícil. La contaminación difusa se asocia, en gran medida, con las actividades agrícolas que se desarrollan en grandes áreas, la ganadería, las actividades industriales, los vertederos incontrolados, la minería y el transporte (AUGAS DE GALICIA, 2010).

La contaminación difusa puede ser continua o intermitente, siendo este último el tipo más común, ya que se asocia con actividades de temporada específicas

para la agricultura, tales como la fertilización del suelo o la aplicación de pesticidas (CARPENTER et al., 1998).

El lixiviado de elementos nutritivos del suelo en exceso, ocasionado por sobrefertilización (FOURNIER, 1975) y su incorporación a los cauces, puede generar desequilibrios en el sistema acuático, como los bien conocidos procesos de eutrofización.

2.3.5.3 Actividades agrícolas, ganaderas y forestales

La agricultura consume cantidades muy importantes de aguas superficiales y subterráneas. Por ejemplo, se ha estimado que esta actividad es, en gran parte, responsable del agotamiento del agua subterránea disponible y del 70% de su contaminación (CÁRDENAS y CÁRDENAS, 2009). Las actividades agrarias, como el laboreo y la fertilización orgánica, han podido influir desde siempre en la calidad de las aguas fluviales, pues modifican el contenido y la mineralización de la materia orgánica en el suelo. Por otra parte, los suelos de cultivo en épocas en que no se encuentran cubiertos por vegetación son más susceptibles a la erosión, por lo que los riesgos de pérdidas de materiales particulados hacia el agua se incrementan.

Por consiguiente, uno de los principales efectos que la agricultura ejerce sobre la calidad del agua superficial se debe a la gran cantidad de sólidos que aporta a los cursos fluviales, como consecuencia de la erosión del suelo que ocurre en los períodos con excedente de precipitación y ausencia de cubierta vegetal. Además, los contaminantes que llegan a los ríos a partir de las actividades agrícolas proceden del uso de fertilizantes y pesticidas que, con las prácticas intensivas, se han utilizado de forma masiva en un gran número de países. El aumento en el uso de fertilizantes con alto contenido en nitrógeno ha conducido a una mayor concentración de nitratos tanto en aguas superficiales como subterráneas, ya que la gran solubilidad de este compuesto condiciona que sea fácilmente liberado del suelo y arrastrado hasta los ríos por el proceso de escorrentía (MARTÍNEZ, 2005).

Asimismo, la aplicación de abonos orgánicos, como el purín, puede provocar el transporte de contaminantes hacia las aguas. La contaminación del agua por purín puede ser puntual, como resultado de lavar las cisternas en los arroyos o incluso, vaciar el purín sobrante de éstas directamente al agua superficial, pero también puede ser difusa, siguiendo las tres vías posibles: superficial, subsuperficial y

subterránea (MARTÍNEZ, 2002). El purín incorpora un contenido elevado de nitrógeno en forma amoniacal, el cual puede volatilizarse durante y después de su aplicación en superficie (SMITH et al., 2000), dependiendo de las condiciones meteorológicas (humedad y velocidad del viento), contenido de amonio y materia seca en el purín, características del suelo o forma de aplicación (MISSELBROOK et al., 2005).

En un escenario de manejo inadecuado, el purín resulta un producto de alto riesgo ambiental debido, fundamentalmente, a los siguientes factores: su alta conductividad eléctrica, que puede inducir procesos de salinización de suelos (si no se considera el lavado de los electrolitos aportados); su alta carga de sólidos en suspensión, que puede provocar sellado de los poros superficiales de los suelos y su acumulación en superficie puede generar las condiciones ideales para la puesta y eclosión de huevos de moscas; su alta carga de formas minerales de N que en el suelo se oxidan a nitrato, anión que no es retenido por los sólidos del suelo por lo que puede movilizarse con el agua y contaminar las aguas subterráneas, y provocar una posible dispersión ambiental de microorganismos patógenos.

Asimismo, desde el punto de vista químico, el purín presenta una gran complejidad. A pesar de tener una composición similar (agua, materia orgánica, macroelementos, elementos secundarios y microelementos), las concentraciones de cada uno de estos componentes son muy variables. Esto depende de diversos factores como la especie animal, la edad, tipo de alimentación y manejo de los animales de los que procede el purín (BÁSCONES, 2001).

Por otra parte, el empleo de pesticidas en explotaciones agrícolas puede ocasionar que estos alcancen tanto el agua superficial como la subterránea en función del poder de disolución del producto aplicado y de su persistencia. En el caso de las aguas superficiales, la contaminación difusa de las aguas por causa de los pesticidas se puede producir cuando estos productos son arrastrados por las lluvias después de la aplicación del tratamiento, cuando son absorbidos por partículas del suelo y después son liberados y cuando los flujos de aguas subterráneas contaminadas van hacia aguas superficiales (MARTÍNEZ, 2002).

2.3.5.4 Actividades domésticas

Se consideran actividades domésticas a las que ocurren tanto en áreas residenciales como en actividades recreacionales, pudiendo ubicarse estas últimas en mar o en tierra. Algunas de estas actividades que contribuyen a la contaminación difusa de las aguas son: manejo de huertas (similares a las actividades agrícolas), labores del hogar (uso de detergentes, pinturas, mantenimiento y lavado de automóviles, desplazamientos), actividades de recreo (uso y mantenimiento de áreas deportivas, camping y actividades asociadas) ya que los principales destinos para los contaminantes emitidos durante todas estas actividades son el suelo, las aguas superficiales y las aguas subterráneas (SANDE FOUZ, 2005).

2.3.5.5 Actividades industriales

Se entiende por contaminación industrial a la que resulta de la emisión de sustancias residuales hacia el medio ambiente, terrestre o acuático, durante los procesos industriales. En España, la contaminación de suelos y aguas por el vertido incontrolado de residuos industriales es uno de los problemas más preocupantes, ya que es especialmente notorio a causa de una gestión inadecuada derivada de la descoordinación existente entre los diferentes sectores involucrados: administración, empresas, técnicos y científicos. La gestión de los residuos industriales denominados especiales (tóxicos y peligrosos) es un tema delicado por su elevada producción anual, estimada en unas 2.500.000 toneladas. La ausencia de instalaciones suficientes y adecuadas para su tratamiento ha llevado a la práctica de vertidos en los cauces de ríos y en el subsuelo o a su almacenamiento en vertederos incontrolados (NAVARRO et al., 1996).

2.3.5.6 Actividades asociadas al sector de transporte

Las actividades asociadas al sector de transporte, sea de carga o de pasajeros, independientemente del medio utilizado (tierra, mar, aire), ha tenido grandes impactos nocivos sobre el medio ambiente a escala mundial debido a la creciente motorización, propiciando el desarrollo de numerosas industrias conexas, que inevitablemente han generado una alta contaminación de suelo, agua y aire.

Las fuentes de contaminación por transporte incluyen: emisiones de los motores de combustión, corrosión de llantas y abrasión de la superficie de las carreteras y partes

de vehículos. Las operaciones de mantenimiento pueden contribuir a la contaminación difusa ya que, por ejemplo, en carreteras y ferrocarriles se emplean herbicidas para controlar malezas (SANDE FOUZ, 2005).

Los contaminantes típicos asociados con el transporte y sus actividades son los siguientes: particulados (carbón, sólidos orgánicos, gomas, plásticos, arenas, etc.); metálicos (níquel, zinc, magnesio, manganeso, hierro, plomo, cobre, calcio, boro, cromo, etc.); hidrocarburos (hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, fenoles, butano, bifenilos policlorados, herbicidas, etc.); sales y nutrientes (nitratos, sulfatos, cloruros, fosfatos, urea, etc.) y otros (microbiológicos, óxidos de nitrógeno, etc.).

En síntesis, las características hidroquímicas de los cursos fluviales se encuentran determinadas por factores intrínsecos a la cuenca. Así, la composición química del agua de un río está determinada por factores concretos: la composición y la cantidad de precipitación caída en la cuenca, la geología de la cuenca y la solubilidad de las rocas o materiales, los suelos, la vegetación terrestre, los procesos de evaporación, los procesos biológicos y, finalmente, la contaminación o vertidos de origen humano (PERRY y VANDERKLEIN, 1996; TORO et al., 2002).

Las propiedades del agua de una cuenca dependen de sus interacciones con el sistema, tanto en el plano espacial como en el temporal (SOUZA, 1996). El monitoreo ambiental ayuda en la gestión de los recursos hídricos mediante el suministro de información sobre la magnitud de los impactos causados por la contaminación y la evaluación de la eficacia de las medidas de mitigación adoptadas para eliminar o reducir los efectos de estos impactos (CHAPMAN, 1989).

2.3.6 Composición química y calidad del agua

La descripción y evaluación de la calidad de las aguas es una materia compleja, no exenta de controversias en cuanto a la capacidad de las diferentes metodologías para informar sobre el carácter cualitativo del recurso hídrico. El problema reside, fundamentalmente, en la definición que se adopte del concepto de calidad del agua, para el que existen múltiples interpretaciones (MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, 2000).

De este modo, se puede definir la calidad, desde diversos puntos de vista. Desde un punto de vista funcional, la calidad se considera como la capacidad

intrínseca del agua para responder a usos potenciales. Desde el punto de vista ambiental, la calidad viene caracterizada por aquellas condiciones que deben darse en el agua para que ésta mantenga un ecosistema equilibrado. En la práctica, la calidad del agua viene definida atendiendo al conjunto de características físicas, químicas y microbiológicas de la misma (MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, 2000). Desde esta perspectiva se tienen en cuenta los elementos mayoritarios, minoritarios y las características físico-químicas antes mencionadas.

En España se controla la calidad de las aguas superficiales de manera sistemática desde el año 1962, cuando el Ministerio de Obras Públicas constituyó una red de estaciones, que inicialmente comprendía 50 estaciones, en las que se controlaban 18 parámetros relacionados con la calidad del agua. Esta red se ha ampliado, de forma que en la actualidad consta de las 408 estaciones pertenecientes a las 9 cuencas intercomunitarias y 45 pertenecientes a las intracomunitarias peninsulares (MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, 2000).

La composición y la calidad del agua se ven afectadas por numerosos factores tanto físicos, como químicos y biológicos; por ejemplo, el aumento de la población humana, la masiva urbanización que afecta no sólo a grandes centros urbanos, el vertimiento de nuevos patógenos y productos químicos empleados en las diversas industrias, el cambio climático y el crecimiento de especies invasoras en los ecosistemas, etc.

En todo caso, el estudio de la composición y el diagnóstico de la calidad de las aguas superficiales son herramientas esenciales para prevenir e identificar posibles fuentes de contaminación que pueden limitar el uso del agua, así como para señalar las medidas de prevención y remediación de la contaminación.

Legislación sobre calidad del agua

La consideración legal sobre la calidad del agua de un agua se basa en fijar una serie de compuestos o sustancias y asociarlas con unos contenidos aceptables. Como se mencionó anteriormente, se ha caracterizado la calidad del agua para diferentes usos, como la vida piscícola, el riego, el consumo humano, la industria, etc. En este trabajo se consideran dos aspectos: 1) calidad del agua destinada a la producción de agua potable y 2) calidad del agua de consumo humano.

Calidad del agua destinada a la producción de agua potable

La Directiva 75/440, relativa a la calidad de las aguas destinadas a la producción de agua potable (y la complementaria sobre la frecuencia de los muestreos y los análisis a realizar, Directiva 79/869), trata sobre la calidad que deben tener las aguas superficiales continentales para que puedan utilizarse en la producción de agua potable tras recibir el tratamiento apropiado. La transposición se ha realizado por la Orden Ministerial de 11 de Mayo de 1988, por el Reglamento de la Administración Pública Hidráulica (Anejo I), por la Orden Ministerial de 15 de Octubre de 1990, por la Orden Ministerial de 30 de Noviembre de 1994, y por el Real Decreto 1541/1994.

De acuerdo con el Libro Blanco del Agua (MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, 2000), las características de calidad de las aguas conforme a esta Directiva 75/440, donde se establecen tres grupos, A1, A2 y A3, ordenadas de menor a mayor exigencia en la necesidad de tratamiento de potabilización. También se diferencia entre los valores guía, que corresponden a los límites que deben intentar cumplir los Estados miembros y los valores imperativos, que son aquellos de obligado cumplimiento.

Los requerimientos de calidad deben cumplirse en los puntos de toma para el abastecimiento urbano. Las Confederaciones Hidrográficas deberán fijar para cada tramo inmediatamente superior a una toma, las características de calidad, actuando sobre las autorizaciones de vertidos que puedan impedir su adecuación. Estas actuaciones deben incluirse y programarse en los Planes de cuenca.

Sólo excepcionalmente se podrá emplear agua de calidad inferior a la A3 para la producción de agua potable, siempre que se realice un tratamiento adecuado que la convierta en potable con todas las garantías. Únicamente en los casos de inundaciones, catástrofes naturales o situaciones meteorológicas o geográficas excepcionales se podrán superar determinados parámetros señalados en la Tabla de la Directiva 75/440.

Serán también las propias Confederaciones Hidrográficas las encargadas de realizar lastomas de muestras necesarias para comprobar la calidad de las aguas prepotable.

Calidad del agua destinada al consumo humano.

Actualmente el concepto legal que regula la calidad de las aguas destinadas al consumo humano en España se basa en la Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de Noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. La Directiva 98/83/CE se transpuso al derecho interno español en el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Aunque existe más legislación y normativa a este respecto, es este real decreto el que fundamentalmente se utiliza como base para regular las aguas de consumo humano. En lo referente a las obras para la captación, tratamiento y redes de abastecimiento de aguas para consumo humano

En general las normativas entienden como agua potable aquella que cumple una serie de caracteres organolépticos, físico-químicos, relativos a sustancias no deseables, a sustancias tóxicas, microbiológicas y de radiactividad, estableciéndose unos valores máximos admisibles para una serie de parámetros. Estos valores máximos corresponden a la mínima calidad admisible en el agua potable.

De acuerdo con el Real Decreto 140/2003, a los efectos de esta disposición se entenderá por “Agua de consumo humano”:

a) Todas aquellas aguas, ya sea en su estado original, ya sea después del tratamiento, utilizadas para beber, cocinar, preparar alimentos, higiene personal y para otros usos domésticos, sea cual fuere su origen e independientemente de que se suministren al consumidor, a través de redes de distribución públicas o privadas, de cisternas, de depósitos públicos o privados.

b) Todas aquellas aguas utilizadas en la industria alimentaria para fines de fabricación, tratamiento, conservación o comercialización de productos o sustancias destinadas al consumo humano, así como a las utilizadas en la limpieza de las superficies, objetos y materiales que puedan estar en contacto con los alimentos.

c) Todas aquellas aguas suministradas para consumo humano como parte de una actividad comercial o pública, con independencia del volumen medio diario de agua suministrado.

De acuerdo con el mismo Real Decreto, se entenderá por “Valor paramétrico”: El nivel máximo o mínimo fijado para cada uno de los parámetros a controlar.

Por tanto, el Real Decreto 140/2003 establece a escala nacional de criterios de calidad del agua de consumo humano. Estos criterios se aplicarán a todas aquellas aguas que, independientemente de su origen y del tratamiento de potabilización que reciban, se utilicen en la industria alimentaria o se suministren a través de redes de distribución pública o privada, depósitos o cisternas.

Asimismo, el Real Decreto 140/2003 establece que “Para las aguas de consumo humano suministradas a través de una red de distribución pública o privada, el municipio, o en su defecto otra entidad de ámbito local, tomará las medidas necesarias para garantizar la realización del control de la calidad del agua en el grifo del consumidor y la elaboración periódica de un informe sobre los resultados obtenidos”.

Los parámetros a controlar en el grifo del consumidor son, al menos:

- a) Olor.
- b) Sabor.
- c) Color.
- d) Turbidez.
- e) Conductividad.
- f) pH.
- g) Amonio.
- h) Bacterias coliformes.
- i) Escherichia coli (E. coli).

j) Cobre, cromo, níquel, hierro, plomo u otro parámetro: Cuando se sospeche que la instalación interior tiene este tipo de material instalado.

k) Cloro libre residual y/o cloro combinado residual: cuando se utilice cloro o sus derivados para el tratamiento de potabilización del agua.

Los parámetros que se controlan en grifo están divididos en varios grupos: aquellos que su incremento y superación del valor legal podría llegar a dar problemas de salud a la población: parámetros microbiológicos y parámetros químicos; por otro lado están aquellos parámetros que nos indican como ha sido la eficacia del tratamiento de potabilización y las características organolépticas del agua, son los llamados parámetros indicadores de calidad, cuyo incremento sobre el valor legal, no afecta a la salud de las personas; por último hay un grupo de

parámetros que indica como están las características físicas, como la radiactividad en agua, los valores de la normativa están muy por debajo de los niveles.



2.4 Componentes estudiados en este trabajo

En este trabajo se analizan un número importante de aniones y cationes, cuyo estudio es importante desde el punto de vista funcional y medioambiental. Entre los primeros se incluyen nitrato, cloruro y sulfato y entre los segundos los mayoritarios sodio, potasio, calcio, magnesio y silicio, y los minoritarios hierro, manganeso, cobre, zinc, aluminio y vanadio.

Es necesario señalar que no se pretende caracterizar la calidad del agua de las dos cuencas estudiadas, dado que ello requeriría la medida de otros iones, en particular bicarbonatos y carbonatos, y de diversas propiedades físico-químicas. Como se señala más adelante, los objetivos de este estudio se centran en el análisis de la variabilidad temporal de las concentraciones y las exportaciones de los compuestos antes indicados, en dos cuencas de diferentes dimensiones, y distintas características litológicas, edáficas, climáticas, altitudinales, así como distancia a la costa e historia de uso y manejo del suelo.

2.4.1 Aniones

Muchos de los aniones disueltos en las aguas superficiales son esenciales para la vida de las plantas y la vida acuática, como es el caso del nitrato. Sin embargo, en concentraciones elevadas, estos aniones pueden incrementar los niveles de contaminación en los acuíferos, favorecer la eutrofización, aumentar la salinidad y ocasionar problemas de toxicidad en las aguas para consumo humano.

2.4.1.1 Nitrato

El nitrógeno (N) es un elemento esencial para la sostenibilidad de la vida, sin embargo el exceso de N en los sistemas acuáticos pueden tener efectos, perjudiciales a efectos medioambientales sobre las abundancias de N, depende sobre todo de la aplicación de los fertilizantes, la presencia de deyecciones de animales y el uso de combustibles fósiles, por tanto los excedentes de N son subproductos de la agricultura, la generación de energía, la industria y el transporte. En esta situación puede contribuir a la eutrofización, a la reducción de la diversidad vegetal, acidificación el suelo y las aguas superficiales, y al aumento de las emisiones de NO_x a la atmosfera (BURT et al., 1993).

Actualmente se conocen razonablemente, los factores y procesos que controla el almacenamiento y las transferencias del N en los diversos comportamientos de su ciclo biogeoquímico, incluyendo el suelo y el agua. Sin embargo, todavía es difícil cuantificar con precisión el N almacenado o transportado en sistema como el suelo y el agua, así como el impacto ecológico del mismo. Esto se debe a que puede existir múltiples fuentes de N a escala de cuenca a lo que hay que añadir, una gran heterogeneidad espacial y temporal, de los factores de los que depende la dinámica del N (WADE et al., 2004).

Los nitratos (NO_3^-) son compuestos altamente solubles, dada su elevada movilidad en el medio terrestre y acuático, cuya dinámica viene condicionada por las características hidrológicas del suelo y las precipitaciones (SANDE FOUZ, 2005).

La principal fuente de NO_3^- para las aguas superficiales y subterráneas es el suelo. El NO_3^- del suelo puede proceder de la fertilización inorgánica o de la mineralización de la materia orgánica o de fuentes de contaminación. Hay que resaltar que el nitrógeno orgánico en el suelo es mucho más abundante que las formas inorgánicas de NO_3^- y NO_2^- , debido a la elevada movilidad de estas formas iónicas (Figura 2).

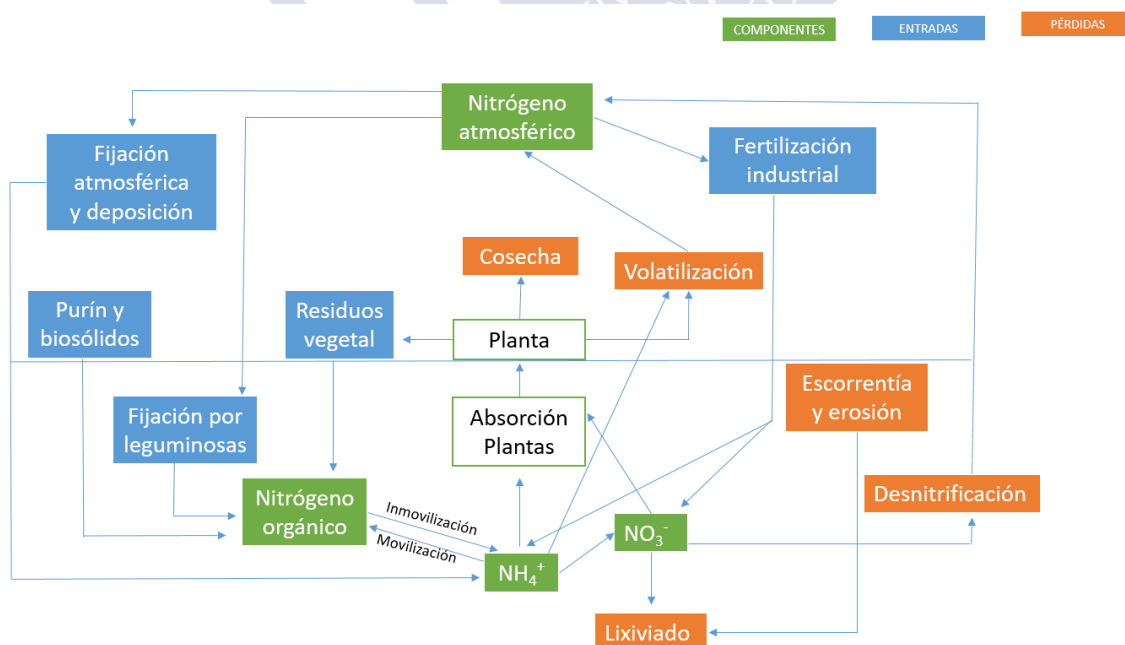


Figura 2: Esquema del ciclo del nitrato.

En el suelo existen una gran variedad de microorganismos que intervienen en los procesos de transformación de la materia orgánica, principalmente en los

procesos de descomposición y mineralización (OSLER y SOMMERKORN, 2007). Los microorganismos del suelo son de gran importancia ya que actúan como descomponedores y como reservorio de nitrógeno, que eventualmente se libera tras su muerte. Una vez que se ha formado, el ion NO_3^- en el suelo presenta en general un corto período de residencia, pudiendo ser utilizado por las plantas o lixiviado a favor de las excedencias de agua en el suelo aportados por la lluvia o el riego.

La concentración de nitrato en aguas subterráneas y superficiales en áreas naturales o con escaso índice de antropización, suele ser baja; sin embargo, puede aumentar mediante infiltración o escorrentía de tierras agrícolas o debido a la contaminación industrial o asociada al transporte (ECOFLUIDOS INGENIEROS, 2012).

Son numerosos los factores y procesos que controlan el suministro y la disponibilidad de NO_3^- en las aguas superficiales (MEYER et al., 1988). Entre estos factores incluyen la litología de la cuenca, la topografía, la hidrología, los procesos edáficos, la deposición atmosférica, la vegetación y los efectos directos e indirectos de las actividades humanas (DISE y WRIGHT, 1995; OCAMPO et al., 2006). La lluvia es el factor que más influye en la variabilidad temporal de las concentraciones de nitratos, ya que este nutriente se asocia con lixiviados del suelo durante los inviernos lluviosos (MOREAU et al., 1998). Un buen conocimiento de la dinámica de NO_3^- en los ecosistemas agroforestales es clave para comprender su comportamiento y, en última instancia, diseñar prácticas de manejo para reducir las posibles pérdidas de NO_3^- . El transporte de NO_3^- está controlado por mecanismos biogeoquímicos e hidrológicos (PIONKE et al., 1999; OCAMPO et al., 2006). Sin embargo, las contribuciones relativas de estos procesos no están claras.

Para evaluar la dinámica de NO_3^- hay que tener en cuenta que este anión a escala de cuenca, puede ser utilizado por la vegetación, por los microorganismos o consumido en procesos de desnitrificación en zonas anóxicas; los excedentes se mueven rápidamente en el suelo hacia aguas subterráneas o hacia los ríos (VAN MIEGROET, 1994). Es necesario tener en cuenta que la lixiviación de ion nitrato desde la zona no saturada del suelo hacia las masas de agua no solo se produce durante los periodos de crecimiento activo del cultivo, sino que también puede desencadenarse durante las fases posteriores a la recolección del cultivo, en las que

se acumulan restos vegetales; por tanto el manejo eficiente de los fertilizantes y del riego resulta esencial para limitar las pérdidas de NO_3^- (ARAUZO et al., 2003).

La contaminación difusa provocada por actividades agrícolas y el ganado es una causa común de deterioro de la calidad del agua en España y en Galicia (RAMOS et al., 2002; TABOADA-CASTRO et al., 2013). Galicia se considera una región europea de alto riesgo de eutrofización de suelos y aguas (EEA, 2001). Las regulaciones del flujo del río y los cambios en el uso de la tierra han alterado las características físicas y químicas de algunos ríos en esta región. En menos de 10 años se detectó un aumento en las concentraciones de NO_3^- , de 2–3 a 10–20 mg L^{-1} , en muchas áreas rurales (MACÍAS et al., 2003). TABOADA-CASTRO et al. (2013) detectaron concentraciones elevadas de amonio (media=6 mg L^{-1}) y NO_3^- (media=30,81 mg L^{-1} , máximo=110 mg L^{-1}) en el agua que fluye de una microcuenca agrícola que ha sido sometida a aplicaciones intensivo de purín durante más de 20 años.

Dependiendo del uso del suelo las concentraciones de nitrato pueden variar ampliamente. De acuerdo con WADE et al. 2004, teniendo en cuenta las concentraciones de NO_3^- en Europa, se pueden distinguir los siguientes tipos de cuencas:

- ✓ 0,0 - 0,7 $\text{mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ en áreas prístinas con escasa contaminación de NO_3^- en la atmósfera;
- ✓ 0,7 - 1,8 $\text{mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ en áreas relativamente poca antropizadas con valores atmosféricos relativamente bajos;
- ✓ 1,8 - 9,0 $\text{mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ en cuencas rurales y con baja densidad de la población y cabaña ganadera;
- ✓ 9,0 - 35,4 $\text{mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ en cuencas con actividades agrícolas intensivas o fuentes urbanas e industriales cercanas;
- ✓ 35,4 - 90 $\text{mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ en cuencas con contaminación de origen agrario y/o industrial con baja capacidad de transporte y dilución limitada.

2.4.1.2 Cloruro

El ion cloruro (Cl^-) es uno de los iones más difundidos en las aguas naturales. No suele ser un ion que plantee problemas de potabilidad a las aguas de consumo, aunque sí que es un indicador de contaminación de las aguas por la acción humana. Esto es debido a que, aunque la concentración de Cl^- en aguas naturales es muy

variable puesto que depende de las características de los terrenos que atraviesan, dicha concentración es menor comparada con la concentración del ion en aguas residuales; ya que la actividad humana incrementa necesariamente dicha concentración (Figura 3).

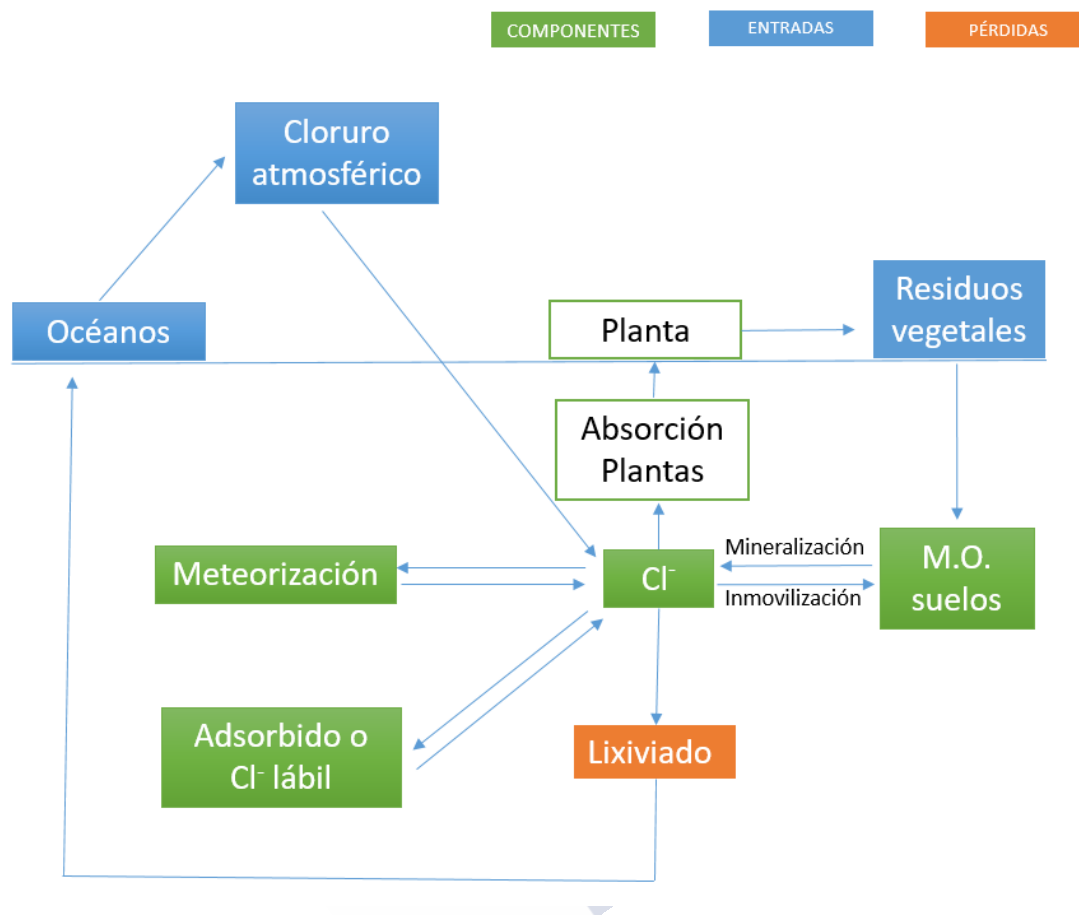


Figura 3: Esquema de ciclo del cloruro.

La principal fuente de cloro son los océanos donde se encuentra como cloruro de sodio con concentración aproximada del 3 al 3,5%. El Cl^- se encuentra en concentraciones que varían de 1 a 3 ppm en el agua de lluvia 2000 ppm en el agua de mar.

Su distribución en el medio ambiente es irregular y su presencia está asociada a la existencia de sales de sodio, potasio y calcio (SANDE FOUZ, 2005). Los Cl^- que se encuentran en el agua de manera natural proceden de la meteorización de suelos y rocas sedimentarias, la disolución de sales que contengan este ion y que están en contacto con el agua. Otra fuente de cloruros es la descarga de aguas residuales domésticas, escorrentías de zonas agrícolas e industriales a aguas superficiales, por intrusión de agua de mar y, sobre todo en zonas cercanas a la costa, el agua de lluvia,

que recoge una importante cantidad de cloruros de origen marino (STRASKRAVA y TUNDISI, 1999). En los ríos españoles las concentraciones de Cl^- varían entre 2 mg L^{-1} y más de 2 000 mg L^{-1} , aunque lo más frecuente es que se encuentren entre 10 y 30 mg L^{-1} (CATALÁN, 1990; SANDE FOUZ, 2005).

2.4.1.3 Sulfato

Los sulfatos (SO_4^{2-}) son compuestos que en condiciones muy particulares se pueden encontrar presentes en el agua de forma natural, debido al lavado y la disolución parcial de materiales del terreno por el que discurre; son ejemplos de estas condiciones excepcionales formaciones rocosas compuestas de yeso, principalmente, y suelos sulfatados. En general los sulfatos, después de los bicarbonatos y de los silicatos, los elementos principales de las aguas continentales, siendo muy importante el conocimiento del contenido de estos iones en las aguas naturales susceptibles de ser utilizadas por el hombre. Además de la disolución de yesos, el contenido de SO_4^{2-} en las aguas puede provenir de la oxidación de los sulfuros (piritas), los cuales darán ion sulfato o ácido sulfúrico libre, según la riqueza del agua en iones metálicos (SANDE FOUZ, 2005).

Sin embargo la mayor parte del SO_4^{2-} que llega a las aguas superficiales el lixiviado desde el suelo y a su vez, este SO_4^{2-} procede de masas de aire contaminadas (Figura 4).

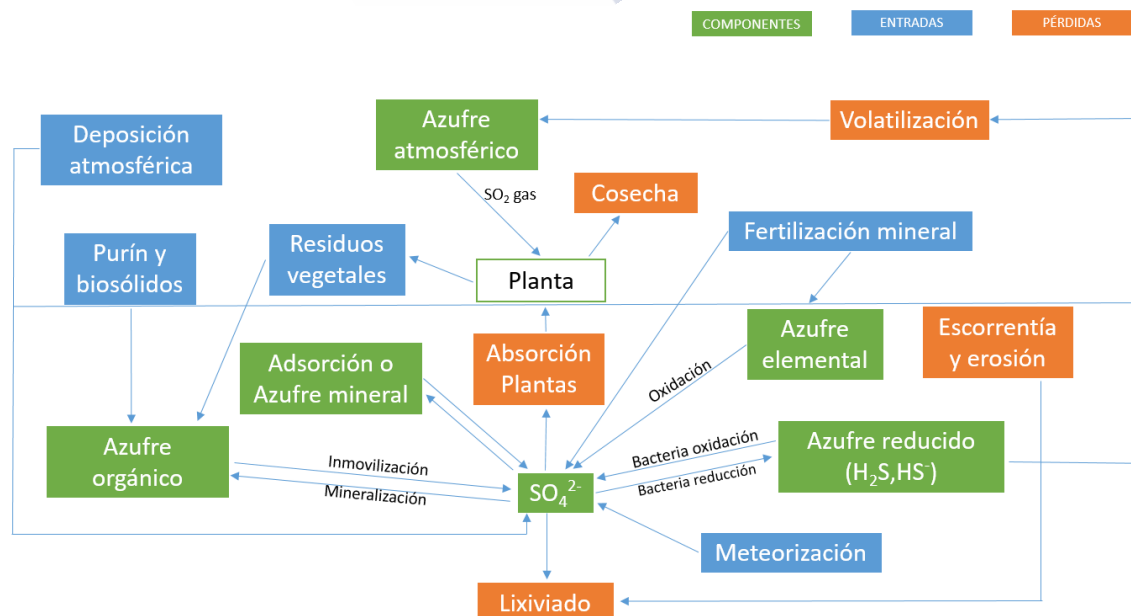


Figura 4: Esquema del ciclo del sulfato.

Es bien conocido que desde comienzos del siglo XX tanto la emisión como la deposición de compuestos de azufre aumentaron considerablemente. A comienzos de la década de 1980 la deposición en ecosistemas de los países de Europa central y de los países nórdicos superaban los $100 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$.

Durante la década de 1990 la deposición de SO_4^{2-} en las cuencas europeas disminuyó entre el 38 y el 82% (año de referencia 1988/1989) (PRECHTEL et al., 2001). Medidas exitosas de reducción de emisiones en Europa en los últimos 30 años han llevado a una disminución de la deposición de contaminantes del aire en los países (SCHULZ et al., 2013). GARMO et al. (2014), analizaron 173 muestras de aguas superficiales en 12 regiones en Europa y América del Norte. En 11 de las 12 regiones la concentración de SO_4^{2-} (no marino) disminuyó significante entre los años 1990 y 2008 (entre el 15% y el 59%). Esta disminución parece estar principalmente causada por la reducción de la deposición de SO_4^{2-} , lo que confirma que los programas de control de emisiones están teniendo efecto deseado en la química del agua.

El excedente de SO_4^{2-} inicialmente se acumula en el suelo, pero cuando se supera la capacidad de retención del mismo se inicia el lixiviado. Las pérdidas de SO_4^{2-} del suelo ven siempre acompañadas de acidificación, y por tanto de pérdidas de cationes básicos como calcio, magnesio, potasio y sodio, en estos medios ácidos las aguas superficiales se acidifican a causa de la lixiviación de aluminio, hidrogeno, hierro y manganeso (PRECHTEL et al., 2001). También es bien conocido el hecho de que es la masas de aire con compuestos de azufre (y nitrógeno) pueden ser transportadas a grandes distancias, de modo que, en general afectan a los suelos y a las aguas superficiales de regiones muy alejadas de su origen. La acidificación asociada a la deposición atmosférica de compuestos de azufre ha llegado a la extinción de población de peces (HAINES y BAKER, 1986), a la disminución de la producción forestal (FISCHER et al., 2007), y a la acidificación del suelo (MATZNER y MURACH, 1995).

Por lo que respecta al suelo las pérdidas de SO_4^{2-} pueden ser originados por desorción de SO_4^{2-} inorgánico oxidación de formas de azufre reducido, mineralización de compuestos orgánicos con azufre y meteorización de minerales que contiene azufre (pirita). La desorción de SO_4^{2-} es un proceso abiótico que depende de gradiente de concentración. La mineralización y la oxidación están

controlados por microorganismos y por tanto depende de factores que influyen en el desarrollo de los mismo, temperatura, régimen hídrico, disponibilidad de nutriente, etc. Sin embargo la meteorización se considera estable en el tiempo, siempre que no varían las condiciones climáticas (PRECHTEL et al., 2001).

En general en las cuencas cuyos suelos tienen una baja capacidad de almacenaje de SO_4^{2-} la mayor parte de la deposición es lixiviada en un breve intervalo de tiempo y apenas existe desfase entre los aportes por contaminación y las pérdidas por lixiviado, sin embargo suelos con elevada capacidad de almacenamiento de SO_4^{2-} el lixiviado y la deposición pueden presentar desfases del orden de décadas (ALEWELL et al., 2000).

2.4.2 Cationes del complejo de cambio

Los cationes disueltos en las aguas superficiales son de extrema importancia para los seres vivos ya que algunos de ellos son nutrientes esenciales. Sin embargo, en concentraciones elevadas pueden afectar a la dureza de las aguas o provocar problemas de toxicidad. Los cationes más importantes que se encuentran disueltos en las aguas superficiales son potasio (K^+), sodio (Na^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}).

Se define el intercambio iónico en el suelo como los procesos reversibles por los cuales las partículas sólidas del suelo adsorben iones de la fase acuosa del mismo, liberando simultáneamente otros iones en cantidades equivalentes, con lo que se establece un equilibrio entre ambas fases. Se trata de un proceso dinámico que se desarrolla sobre la superficie de las partículas. Este intercambio iónico es, por tanto, causado por los desequilibrios eléctricos entre las partículas del suelo. Así, se adsorben iones, que se pegan a la superficie de las partículas y quedan en posición asimilable, constituyendo una reserva de nutrientes para las plantas (Figura 5).

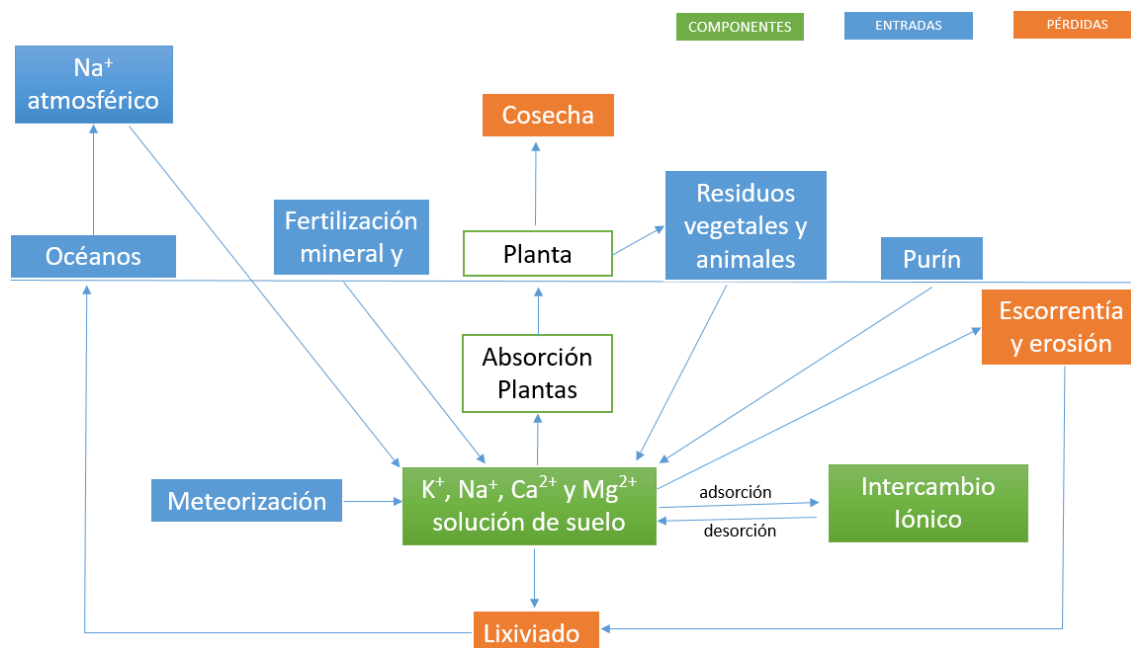


Figura 5: Esquema del ciclo de los cationes de complejo de cambio.

Los cationes básicos de cambio, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} para concentraciones iguales en un mismo suelo, no se absorben igual. Entonces se define la fuerza de intercambio que es función de la valencia. A igual valencia los iones menos hidratados se absorben mejor. Los fenómenos de dilución influyen también sobre los fenómenos de cambio. Si hay dilución, los cationes monovalentes son cambiados por divalentes y pasan así a la disolución siendo arrastrados por las aguas de drenaje. Esto explica porque en periodos húmedos de climas templados los iones monovalentes son minoritarios incluso cuando son abundantes en el material de origen.

2.4.2.1 Sodio

Las concentraciones de ion sodio (Na^+) en aguas naturales superficiales varían de manera considerable dependiendo de las condiciones geológicas locales, descargas de aguas residuales y, en algunos países, del uso estacional de sal en carreteras. Las concentraciones de este catión en las aguas pueden oscilar entre $1\text{--}10\text{ mg L}^{-1}$ (BEITA-SANDÍ y BARAHONA-PALOMO, 2010). El Na^+ es un elemento que aparece de modo constante en el agua, aunque sus concentraciones presentan una gran variabilidad. Independientemente de las formaciones geológicas que contienen cloruro de sodio, este catión puede provenir de la descomposición de sales

minerales como silicatos de sodio y aluminio, de los depósitos de origen marino, de la avenida de las aguas saladas sobre los mantos acuíferos, de emisiones procedentes de las industrias, etc. (SANDE FOUZ, 2005).

El contenido en Na^+ es relativamente constante en cada punto del lecho fluvial, por lo que una alteración de los niveles de fondo puede indicar contaminación. En general, los elevados contenidos de sodio coinciden con altos contenidos de fluoruros.

2.4.2.2 Potasio

Este elemento no se encuentra libre en la naturaleza. Sin embargo, existe en gran abundancia combinado en rocas constituidas por silicatos complejos (feldespatos, feldespatoides, ortosa, etc.) y otras. En las zonas áridas pueden aparecer en grandes cantidades constituyendo depósitos litorales, en forma de sulfatos, nitratos, cloruros, etc. El potasio (K^+) es un elemento esencial para la nutrición de las plantas (BEITA-SANDÍ y BARAHONA-PALOMO, 2010).

El K^+ existe en el suelo dentro de las estructuras minerales, adsorbido, o bien formando parte de la solución que, probablemente, nunca se encuentre saturada de iones potasio, ya que los compuestos que forma este elemento son muy solubles en agua y la adsorción sobre los puntos de intercambio retira iones potasio de la solución antes de que se produzca la saturación (SANDE FOUZ, 2005).

Aunque una parte importante del potasio existente en las aguas superficiales proviene del lavado de las rocas antes citadas, la distribución espacial de las concentraciones de este ion depende, principalmente, de aportaciones de origen antropogénico (JARVIE et al., 1997) como el vertido de aguas residuales urbanas y aguas de escorrentía de terrenos fertilizados con desechos animales. Estudios sobre la composición de los purines de vacuno en Galicia muestran contenidos de K_2O que alcanzan el 22 % en materia seca (CARBALLAS et al., 1990).

Las concentraciones de K^+ en aguas superficiales son normalmente inferiores a 10 mg L^{-1} , aunque en agua de mar se cifran en alrededor de 400 mg L^{-1} (BEITA-SANDÍ y BARAHONA-PALOMO, 2010). Estas concentraciones pueden incrementarse por deposición atmosférica, escorrentía de terrenos agrícolas e influencia de drenajes de irrigación.

2.4.2.3 Calcio

El calcio no existe libre en la naturaleza, mientras que, combinado (como sales de los ácidos sulfúrico y carbónico principalmente), se encuentra en gran abundancia. El carbonato cálcico se encuentra en numerosos tipos de rocas, mientras que el sulfato cálcico se encuentra como yeso y anhidrita. El ion calcio (Ca^{2+}) se encuentra también como fluoruro y como fosfato de calcio. Por tanto, la concentración en calcio de los diversos tipos de suelo difiere principalmente por los materiales de origen y del grado en que la meteorización y la lixiviación han afectado al proceso de formación de ese suelo (MAKEYEV y BERKGAUT, 1989).

El Ca^{2+} es un elemento mayoritario en las aguas, tanto en las de alimentación como en las destinadas a usos industriales, jugando un papel importante por su concentración y por los fenómenos físico-químicos a que da lugar, ya que la dureza de un agua se debe, en gran medida, al contenido en sales de este elemento.

El transporte de los iones Ca^{2+} disueltos en las aguas se encuentra considerablemente afectado por la actividad humana, que acelera la velocidad natural de la exposición del agua a la corteza terrestre y el deterioro de las rocas (IWASHITA y SHIMAMURA, 2003). La meteorización de los minerales primarios ricos en calcio depende fundamentalmente de la presencia de hidrogeniones y agentes quelantes, que liberan el calcio de la estructura de los minerales, causando la disolución de los mismos. Igualmente los protones son capaces de desplazar al calcio de sus posiciones en los coloides del suelo, favoreciendo su lixiviación bajo condiciones de clima húmedo (MAKEYEV y BERKGAUT, 1989).

En aguas de Galicia (ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ, 1996), las concentraciones de calcio se encuentran por debajo de 15 mg L^{-1} en ausencia de contaminaciones antrópicas.

2.4.2.4 Magnesio

El magnesio no existe libre en la naturaleza. Está presente en las aguas como ion magnesio (Mg^{2+}) y, junto con el Ca^{2+} , provoca la dureza del agua (SANDE FOUZ, 2005). En las aguas, proviene principalmente de la meteorización y solubilización de minerales ferromagnésicos y de algunas rocas que contienen carbonatos (BEITA-SANDÍ y BARAHONA-PALOMO, 2010). Se trata de un elemento esencial para los seres vivos ya que se encuentra en la clorofila, en diferentes compuestos

organometálicos y en la materia orgánica, siendo indispensable en el desarrollo de sistemas enzimáticos y como constituyente de los huesos. Las concentraciones naturales de Mg^{2+} en aguas varían entre 1 y 100 mg L^{-1} (BEITA-SANDÍ y BARAHONA-PALOMO, 2010), dependiendo del tipo de roca de que provenga este elemento. En aguas superficiales de Galicia, la concentración de este catión suele ser inferior a 5 mg L^{-1} (ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ, 1996).

2.4.3 Metales Pesados

Se estima en más de un millón de sustancias diferentes las que son introducidas en las aguas naturales a través de los vertidos antropogénicos (FÖRSTNER et al., 1993). Los metales pesados, generalmente, no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables (FÖRSTNER y WITTMANN, 1983) (Figura 6).

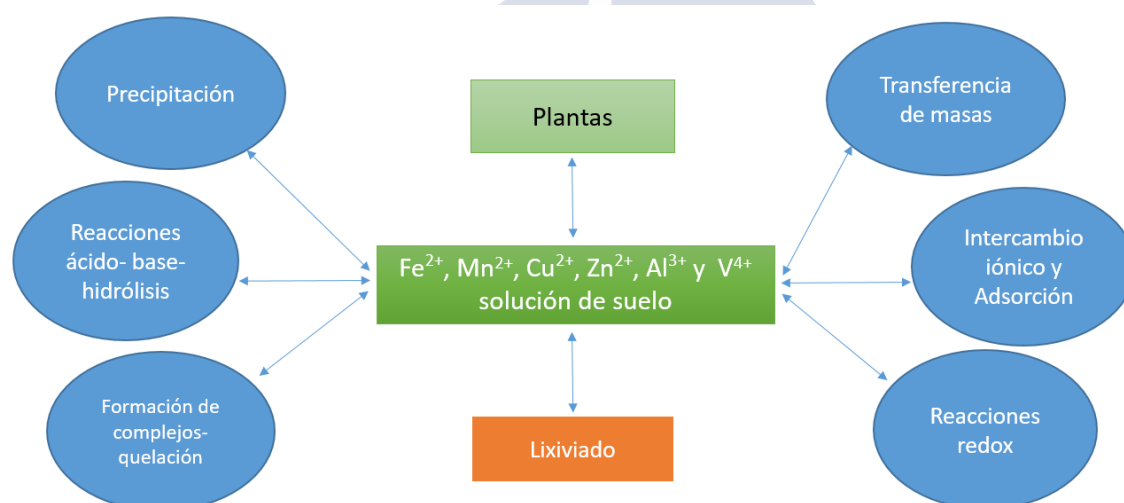


Figura 6: Esquema del ciclo de los metales.

2.4.3.1 Hierro

El hierro es un elemento muy difundido en la naturaleza aunque no existe libre (SANDE FOUZ, 2005). El hierro es uno de los metales más abundantes ya que el 4,7% de la corteza terrestre está compuesta por este elemento (ALONSO et al., 2004). La procedencia del hierro en las aguas de los ríos está relacionada con la erosión del suelo y la geología del lugar. La concentración de hierro en mantos acuíferos varía de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 2 mg L^{-1} y puede tener su origen en minerales ferrosos de rocas y suelos. El hierro es un micronutriente esencial para la flora y la fauna de agua dulce. Bajo

ciertas condiciones de poca disponibilidad, puede limitar la producción fotosintética, aunque, normalmente, sus concentraciones son suficientes para satisfacer los requerimientos metabólicos. Juega además un papel relevante en el ciclo de los fosfatos, lo que hace que su importancia sea muy grande desde el punto de vista biológico. En la naturaleza se presenta bajo las formas de asimilable y no asimilable (SANDE FOUZ, 2005).

El ion hierro (Fe^{2+}) se encuentra disuelto en aguas naturales, fundamentalmente en las subterráneas. Principalmente se encuentra disuelto en forma de bicarbonato ferroso. En contacto con el oxígeno disuelto en el agua, estas sales pasan a férricas y precipitan en forma de hidróxido férrico, siendo esta precipitación instantánea cuando el pH es superior a 7,5. Estas sales no son tóxicas en pequeñas cantidades. En las aguas superficiales se encuentra en estado de complejos organoférricos y, raramente, como sulfuros. Es frecuente que se presente en forma coloidal en cantidades apreciables. Comunica al agua un sabor desagradable, incluso a concentraciones muy bajas ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$).

2.4.3.2 Manganese

De forma natural en el ambiente existen compuestos con manganeso, como sólidos en suelos y pequeñas partículas en el agua; sin embargo, este catión no se encuentra libre en la naturaleza. Aparece formando parte de los minerales pirolusita (MnO_2), braunita (Mn_2O_3), blenda de manganeso (MnS), etc. Su presencia en las aguas provoca el desarrollo de ciertas bacterias que producen la formación de depósitos insolubles de estas sales, en las que pasa del estado manganeso en solución al estado mangánico en el precipitado. Los estados de oxidación más comunes en aguas son 2+, 3+, 4+ y su solubilidad depende principalmente del pH, del oxígeno disuelto y de la presencia de agentes complejantes, siendo capaz también de formar compuestos estables con moléculas orgánicas (SANDE FOUZ, 2005).

El contenido medio de manganeso (Mn^{2+}) en suelos es 545 mg kg^{-1} , con una variación entre $200 - 3\,000 \text{ mg kg}^{-1}$, de acuerdo al tipo de material original (máximo en las derivadas de corteza oceánica y de reduzatos ricos en Fe y mínimo en la corteza continental). Los suelos con mayor contenido en Mn^{2+} en términos absolutos son los que derivan de rocas básicas y ultrabásicas. Concentraciones elevadas de

Mn²⁺ se pueden encontrar en suelos del entorno de actividades industriales siderúrgicas, fabricación de aleaciones, acumulación de cenizas y escorias de incineración, etc. (MACÍAS VÁZQUEZ y CALVO DE ANTA, 2009).

En suelos naturales de Galicia las concentraciones más altas se encuentran en suelos derivados de rocas carbonatadas a los que le siguen los derivados de rocas básicas y ultrabásicas. Por tanto las principales zonas de anomalías se producen en zonas con materiales calcáreos y, en menor medida, el conjunto de materiales ricos en Fe y Mg. (MACÍAS VÁZQUEZ y CALVO DE ANTA, 2009).

La concentración media de manganeso en el conjunto de los suelos de Galicia es 400 mg kg⁻¹, oscilando desde 160 mg kg⁻¹ en suelos sobre materiales graníticos a 3 100 mg kg⁻¹, sobre calizas. En suelos sobre esquistos la media es de 581 mg kg⁻¹, más de tres veces superior a la cifra obtenida en granitos. (MACÍAS VÁZQUEZ y CALVO DE ANTA, 2009).

2.4.3.3 Cobre

El cobre es un nutriente esencial y, al mismo tiempo, un contaminante del agua de consumo. Es un elemento con un gran interés biológico ya que forma parte de la composición de las enzimas. Las concentraciones de cobre en el agua de consumo varían mucho, y la fuente principal más frecuente es la corrosión de tuberías de este material. La fase disuelta del cobre en el agua incluye los iones libres y complejos ligados a compuestos orgánicos e inorgánicos. Los materiales húmicos mantienen ligado la mayoría del cobre total. Los ácidos fúlvicos forman complejos insolubles con Cu²⁺. Los complejos inorgánicos incluyen carbonatos, nitratos, sulfuros, cloruros, amonio e hidróxido. La influencia de este metal en la mortandad de peces no se limita a su acción directa sino que, al actuar como alguicida, provoca una disminución en el nivel de oxígeno disuelto. El uso del suelo también afecta a las concentraciones de cobre que pueden ser transportadas a las aguas; de hecho, estudios previos realizados en una cuenca agroforestal gallega mostraron que el contenido en cobre fue superior en suelos dedicados a cultivo o a prados que en los dedicados a monte (SANDE FOUZ et al., 2005a).

Las concentraciones de cobre permitidas por los distintos países para el agua de bebida varían desde 0 a 3 mg L⁻¹. En España se establece el nivel de 0,1 mg L⁻¹ como aceptable y 1,5 mg L⁻¹ como concentración máxima, mientras que la

Organización Mundial de la Salud permite 1 y 1,5 mg L⁻¹ respectivamente (WHO, 2017). Las concentraciones medias de cobre (Cu²⁺) en las aguas naturales suelen oscilar entre 0,005 y 1 mg L⁻¹ (SANDE FOUZ, 2005). Medidas realizadas en Galicia en 1989, arrojaron valores de Cu²⁺ que se encontraban entre 0,1 y 2 mg L⁻¹ (ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ, 1996).

El contenido de Cu²⁺ en suelos varía entre 2 y 100 mg kg⁻¹, con un valor medio de 20-30 mg kg⁻¹. En los suelos de Galicia el Cu²⁺ aparece fundamentalmente asociado a los desarrollados sobre rocas ultrabásicas, a los que siguen los suelos formados a partir de rocas básicas; las con concentraciones máximas están asociadas a zonas parcialmente. Los valores más bajos, prácticamente siempre por debajo de 50 ppm, se encuentran en todas las otras rocas, especialmente en las rocas graníticas (MACÍAS VÁZQUEZ y CALVO DE ANTA, 2009).

La concentración media en el conjunto de los suelos analizados en Galicia es 20,6 mg kg⁻¹, oscilando desde 9,8 mg kg⁻¹ en suelos sobre materiales graníticos a 205 mg kg⁻¹ en suelos sobre rocas ultrabásicas. En suelos sobre esquistos la media es de 23,9 mg kg⁻¹, por tanto más de dos veces superior a la de los suelos sobre granitos. (MACÍAS VÁZQUEZ y CALVO DE ANTA, 2009).

2.4.3.4 Zinc

El zinc se encuentra en la naturaleza, principalmente, en forma de sulfuro, carbonato y silicato. Se encuentra en el agua en forma inorgánica, iónica y coloidal, aunque la mayor parte del zinc que aparece en aguas de ríos está en forma particulada (BUBB y LESTER, 1994). Aparece muy raramente en las aguas naturales superficiales o subterráneas, siendo su origen principal el desgaste de canalizaciones y depósitos ya que el zinc es uno de los metales más utilizados en estructuras y partes expuestas a la atmósfera (en interiores o exteriores), generalmente como recubrimiento (CASTAÑO et al., 2007). Cuando el zinc (Zn²⁺) es expuesto a cualquier ambiente se forma, inmediatamente, una película invisible de óxido (ZnO) por reacción directa con el oxígeno del aire (OSÓRIO et al., 2005), lo que puede provocar el arrastre de este catión hacia los cuerpos de agua. El zinc también se puede encontrar en las aguas como consecuencia de una contaminación provocada por aguas residuales industriales. El uso del suelo también afecta a las concentraciones de zinc que pueden ser transportadas a las aguas; de hecho,

estudios previos realizados en cuencas agroforestales gallegas mostraron que el contenido en Zn^{2+} fue superior en suelos dedicados a cultivo o a prados que en los dedicados a monte (SANDE FOUZ et al., 2005a).

Según la legislación española, un agua potable no debe presentar una concentración de Zn^{2+} superior a $1,5 \text{ mg L}^{-1}$; llegando otras legislaciones a admitir hasta un máximo de 15 mg L^{-1} . En Galicia, el nivel medio de Zn^{2+} en aguas superficiales se encuentra entre $1,5$ y 2 mg L^{-1} (ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ, 1996).

En suelos, la concentración varía normalmente entre 10 y 300 mg kg^{-1} , con un valor medio de 40 mg kg^{-1} en rocas ígneas ácidas, y de 100 mg kg^{-1} , en rocas básicas. Los suelos naturales de Galicia presentan normalmente concentraciones inferiores a 100 mg kg^{-1} de Zn^{2+} , con los valores más altos, hasta 250 mg kg^{-1} , sobre calizas y rocas carbonatadas donde este elemento puede sustituir isomórficamente al Mg. Sin embargo, valores anómalos, entre 100 y 200 mg kg^{-1} , aparecen en suelos de cualquier litología.

La concentración media de Zn^{2+} en el conjunto de los suelos es 60 mg kg^{-1} (desde 47 mg kg^{-1} , en suelos sobre areniscas y cuarcitas, a 82 mg kg^{-1} sobre rocas ultrabásicas). La media en suelos desarrollados sobre granitos se cifra en $50,9 \text{ mg kg}^{-1}$, siendo algo inferior a la media de $65,8 \text{ mg kg}^{-1}$ sobre esquistos.

2.4.3.5 Aluminio

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre. Forma parte de minerales, rocas y arcillas, por ello, su presencia en el agua es frecuente ya sea como sal soluble, coloide o en compuestos insolubles. El aluminio no se encuentra libre en la naturaleza; sin embargo, combinado, se encuentra en casi todas las rocas bajo forma de silicoaluminatos, en particular en las arcillas (SANDE FOUZ, 2005). Según FÖRSTNER (1989), el aluminio es tóxico para la biota, tanto terrestre como acuática, cuando se moviliza a un pH bajo. El aluminio se transfiere al agua como resultado de su empleo durante el tratamiento en el proceso de floculación-coagulación (JIMÉNEZ y BLANCA, 2001).

El aluminio natural, así como las sales de aluminio utilizadas como coagulantes en el tratamiento de aguas, son las principales fuentes de aluminio en el agua potable. Aunque resulta difícil dar un valor de concentración de referencia

para este catión, se suele considerar que el rango 0,1–0,2 mg L⁻¹ es adecuado para el agua potable (WHO, 2017). En los ríos gallegos se han observado concentraciones de aluminio entre 22 y 65 µg L⁻¹ (DÍAZ-FIERROS, 2003).

2.4.3.6 Vanadio

Su origen posiblemente se debe a la presencia de minerales arcillosos que provienen de la meteorización de rocas ígneas (GALINDO et al., 1999). De hecho, la tasa de meteorización y el tipo de roca originario parecen ser los factores que más afectan a la concentración de vanadio en los ríos, por encima incluso de las actividades antropogénicas (SHILLER y BOYLE, 1987). Debido a sus numerosos estados de oxidación, el vanadio forma un gran número de compuestos, ampliamente distribuido en la naturaleza, muchas veces, en concentraciones de riesgo potencial para transmitirse a través de la cadena agroalimentaria (GUMMOW et al., 2005). Generalmente, la concentración de vanadio en el agua potable es inferior a 10 µg L⁻¹, aunque el rango habitual de concentraciones de este catión se encuentra entre 1 y 30 µg L⁻¹, con un promedio de 5 µg L⁻¹ (WHO, 1988).

El contenido medio de vanadio en el suelo es de 80 mg kg⁻¹, aunque varía ampliamente de acuerdo al material original, entre 2 y más de 400 mg kg⁻¹. En el horizonte superficial de suelos naturales de Galicia se han medido rangos de vanadio entre 11 y 370 mg kg⁻¹, y las concentraciones más frecuentes oscilan entre 20 y 100 mg kg⁻¹. La concentración media es de 64 mg kg⁻¹, y dependiendo del material de partida se obtuvieron 37 mg kg⁻¹ en suelos sobre materiales graníticos, 78 mg kg⁻¹ sobre esquistos y 180 mg kg⁻¹ sobre rocas básicas (MACÍAS VÁZQUEZ y CALVO DE ANTA, 2009).

2.4.4 Silicio

El silicio, después del oxígeno, es el segundo elemento más abundante en la tierra, constituyendo aproximadamente el 28 % de la corteza terrestre. De hecho, salvo las calizas y las dolomas, todas las rocas contienen silicio. A pesar de ello, en la naturaleza, el silicio solo se encuentra en formas combinadas, como la sílice y minerales siliconados (Figura 7). Entre todos los silicatos, los únicos solubles en agua son los de sodio y potasio (SANDE FOUZ, 2005). La absorción de este elemento

puede ocasionar efectos benéficos para algunos cultivos, como la resistencia a plagas (CASTELLANOS GONZÁLEZ et al., 2015).

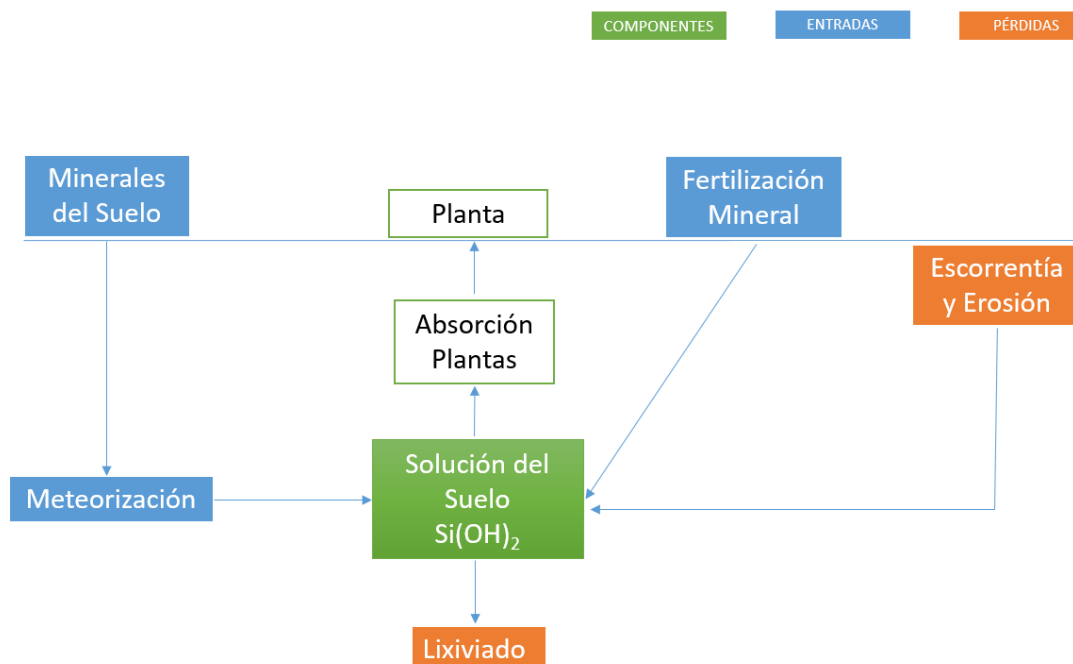


Figura 7: Esquema del ciclo del silicio.

La fuente principal de silicio en los cuerpos de agua consiste en la degradación de minerales ricos en silicato de aluminio. Las concentraciones máximas aparecen en el agua subterránea en contacto con rocas volcánicas, mientras que en zonas de rocas plutónicas y sedimentos que contienen feldespato y fragmentos de rocas volcánicas se encuentran cantidades intermedias (WETZEL, 1981). En general, las concentraciones que aparecen en las aguas subterráneas son algo más altas que las observadas en el drenaje superficial (DAVIS, 1964).

El contenido de silicio en el drenaje de aguas naturales es menos variable que en el caso de otros compuestos inorgánicos importantes. El contenido de silicio de las aguas fluviales tiende a ser bastante uniforme y apenas fluctúa debido a las variaciones de las tasas de descarga (EDWARDS y LISS, 1973). La media mundial es de aproximadamente 13 mg SiO₂ L⁻¹, con relativamente poca variación entre los distintos continentes.

En el agua, el silicio se halla en formas distintas, si bien el agua puede contener en solución concentraciones inferiores a 120 mg L⁻¹. Si sobrepasa esta cantidad, el exceso se encuentra como moléculas condensadas o polímeros. Las

concentraciones de sílice disuelta en el agua del suelo aumentan con la temperatura y decrecen con el pH del suelo (MCKEAGUE y CLINE, 1963a, b), ya que los fenómenos de adsorción se incrementan a medida que el pH aumenta de 4 a 9.

Un agua de buena calidad no debe contener más de 20 mg L⁻¹ de sílice, aunque se pueden tolerar hasta 40 mg L⁻¹. Las normas españolas no establecen ningún máximo para la sílice. Las normas de la comunidad europea admiten como máximo 5 mg L⁻¹ por encima del contenido natural de las aguas.



3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta tese de doutorado consiste em avaliar a variabilidade temporal das concentrações e exportações de diversos componentes majoritários e minoritários dissolvidos em água, na saída de duas bacias de diferentes tamanhos, características litológicas e geográficas e uso do solo: a microbacia de O Abelar de 10,7 ha e a bacia do Rio Valiñas de 3 500 ha.

3.2 Objetivos Específicos

Enquanto a primeira vertente se baseia nos seguintes objetivos:

- ✓ Avaliar a dependência entre concentrações dos componentes solúveis estudados e a vazão, incluindo nitrato, cloreto e sulfato, potássio, cálcio, magnésio, ferro, manganês, cobre, zinco, alumínio, vanádio e silício.
- ✓ Analisar a variabilidade estacional e interanual das concentrações e exportações dos componentes solúveis, em relação com os fatores hidrológicos, geoquímicos e antrópicos dos que dependem.
- ✓ Determinar a incidência das características litológicas na composição química das águas dos lugares estudados.
- ✓ Avaliar a influência da distância na costa nas concentrações de elementos solúveis aportados por aerossóis de origem marinha, em particular, cloreto, sódio e sulfato.
- ✓ Avaliar as relações entre os componentes solúveis estudados e os fatores dos que elas dependem.

Enquanto a segunda vertente se baseia nos seguintes objetivos:

- ✓ Estimar as exportações dos componentes solúveis estudados, considerados como elementos nutritivos, na saída das bacias.
- ✓ Analisar o efeito da finalização da exploração agrícola e a aplicação de dejetos líquidos suíno sobre as exportações de elementos nutritivos na microbacia de O Abelar.
- ✓ Detectar as concentrações excessivas dos componentes majoritários e minoritários estudados.

4 MATERIAL Y MÉTODOS

Para la realización de la presente tesis doctoral se recogieron muestras de agua desde enero de 2003 hasta diciembre de 2016 en la cuenca del Río Valiñas y desde enero de 2007 hasta diciembre de 2016 en la microcuenca de O Abelar. Se determinaron las concentraciones de los aniones: nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}) y cloruro (Cl^-) y de los cationes: calcio (Ca^{2+}), sodio (Na^+), potasio (K^+), magnesio (Mg^{2+}), hierro (Fe^{2+}), manganeso (Mn^{2+}), cobre (Cu^{2+}), zinc (Zn^{2+}), aluminio (Al^{3+}), silicio (Si) y vanadio (V). Estas determinaciones se llevaron a cabo en los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña. La calidad de los datos se verificó mediante una cuidadosa estandarización, mediciones de blancos (controles) para cada procedimiento y empleo de muestras duplicadas.

4.1 Descripción de las Cuencas Estudiadas

4.1.1 Cuenca del Río Valiñas

La cuenca del Río Valiñas, afluente del Río Mero, está situada aproximadamente a 9 km, al sur de la ciudad de A Coruña (Figura 8). Se trata de una pequeña cuenca de 35 km² de superficie (3500 ha). Limita al Norte con los montes de la Zapateira, el Coto de Bregua al Oeste, el coto de Santa Leocadia al Suroeste y el Monte Xalo al Sur, en donde se alcanza la altitud máxima de 527 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m). La altitud en el cierre de la cuenca es de 15 m.s.n.m.

El curso principal del río tiene una longitud de 12 km. El 85% de la cuenca se sustenta sobre rocas graníticas. En el 15% restante, hacia el Noreste, se encuentran esquistos de la serie de Órdenes. La cuenca se encuentra próxima a la Carretera Nacional VI, de cuyo proyecto de construcción se han utilizado los datos de los sondeos geotécnicos en la presente descripción.



Figura 8: Situación geográfica de la cuenca del Río Valiñas.

Se ha dividido la cuenca del Río Valiñas en 3 zonas con características diferenciadas (Figura 9). Para ello se han tenido en cuenta las variaciones de la altitud, pendiente del terreno, vegetación y geología. La variación de la meteorología en la cuenca no es destacable debido a sus reducidas dimensiones a sus altitudes moderadas con lo cual, las características meteorológicas, no se han tenido en cuenta para la definición de las zonas dentro de la cuenca.

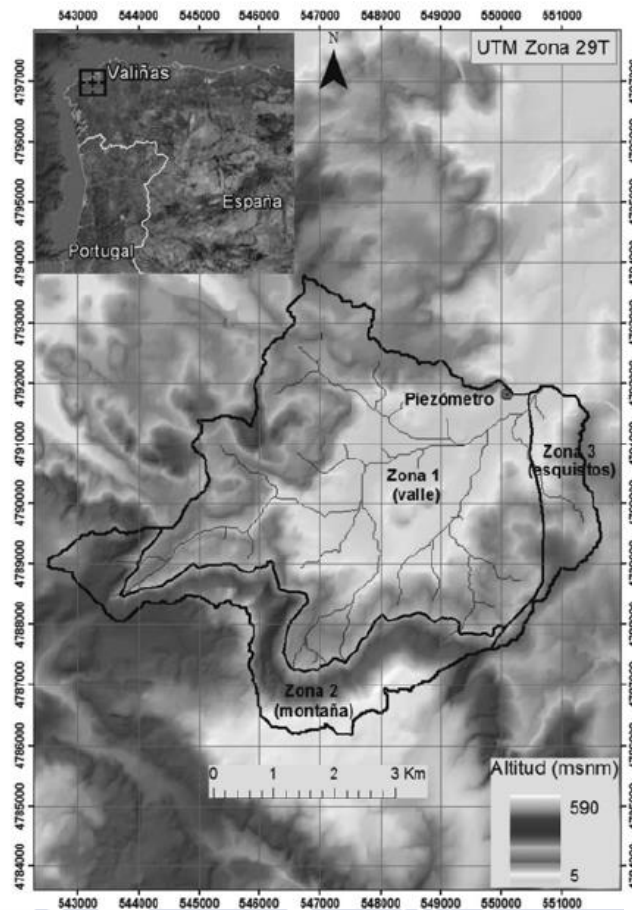


Figura 9: Mapa de la división de la cuenca del Río Valiñas en 3 zonas de características homogéneas (Fuente: SAMPER y PISANI, 2013).

Los criterios de elección de esta cuenca como objeto de estudio de la presente tesis doctoral obedecieron a diversos factores como: accesibilidad, representatividad de los cultivos, diferentes sistemas de rotación y tipo de laboreo, y cercanía de estaciones meteorológicas disponibles, así como registros sistemáticos de caudal y análisis previos de calidad de agua (SANDE FOUZ et al, 2005a). La distribución de usos del terreno dentro de la cuenca es la siguiente: un 45 % del área estudiada se encuentra dedicado a monte, 35 % a policultivos en rotación y el 20 % restante a pradera (SORIANO y SAMPER, 2000). El zona de muestreo fue seleccionado debido a su representatividad para el análisis de las variaciones estacionales de los elementos estudiados e impactos importantes en la calidad del agua, ya que las principales cargas de contaminantes son de escorrentía agrícola y ganadería (SANDE FOUZ, 2005). En las Figura 10 y Figura 11 se puede observar la zona de muestreo durante una crecida y en estiaje.



Figura 10: Zona de muestreo en la cuenca del Río Valiñas (Aspecto de la ribera anegada durante una crecida).



Figura 11: Zona de muestreo en la cuenca del Río Valiñas (Aspecto de la ribera durante el período seco).

4.1.1 Microcuenca de O Abelar

La microcuenca de “O Abelar” se encuentra en el Municipio de Mabegondo, en la provincia de A Coruña, situada a 25 km de la ciudad de A Coruña y a 35 km de Santiago de Compostela, su extensión es de 10,7 ha con una pendiente media 6,9 % (DAFONTE DAFONTE et al., 1999, PAZ GONZÁLEZ et al., 2003) (Figura 12). Se trata de una zona de pendientes suaves situada a 400-450 m.s.n.m.



Figura 12: A: Situación de la zona de estudio, indicando la parte sur del Ayuntamiento de Abegondo en el área metropolitana de A Coruña. (El cuadrado verde indica la situación de la cuenca del Abelar). B: microcuenca de O Abelar ampliada e indicando la situación de las estaciones meteorológicas y de aforo. (El intervalo entre curvas de nivel es 5 m).

Los suelos de la microcuenca se han clasificado como Umbrisoles de acuerdo con el sistema FAO-WRB (PAZ GONZÁLEZ et al., 2003); su textura oscila entre franca y franco-limosa, con un contenido en arcilla moderado, inferior al 25 %, generalmente; el contenido en materia orgánica presenta una amplia oscilación entre valores del orden del 3 % en las zonas cultivadas de pendiente más acusada y máximos del orden del 15 % en las zonas hidromorfas (DAFONTE DAFONTE et al., 1999; INGARAMO et al, 2004).

El suelo de esta microcuenca se dedicaba a usos agrícolas principalmente: pradera polifítica en rotación, con predominio de *Lolium perenne* (L.), destinada a pasto y ensilado y cultivo de maíz forrajero mediante laboreo convencional. Durante al menos 30 años se ha empleado purín de cerdo como abono tanto para la pradera como para el cultivo de maíz. Desde 1998, la microcuenca se encuentra reforestada en su totalidad con *Eucalyptus globulus* (Figura 13), aunque se conservan pequeñas áreas con cultivo de maíz sembrado con técnica de mínimo laboreo en donde se aplica purín como fertilizante (LÓPEZ PERIAGO et al., 2001; RODRÍGUEZ SUÁREZ, 2010; MIRÁS AVALOS et al., 2015).

La altura sobre el nivel del mar de esta zona es próxima al límite para el desarrollo de *E. globulus*, pero las condiciones climáticas, marcadas por la proximidad al mar (en torno a 25 km), dan lugar a inviernos de temperaturas suaves (la temperatura media del mes más frío es 6,9 °C) con heladas escasas y de baja intensidad que permiten un crecimiento adecuado de esta especie.



Figura 13: Uso del suelo en el período de estudio en la microcuenca O Abelar (*Eucalyptus globulus* Labill.).

Desde el año 1997, un equipo de investigadores de las universidades de Santiago de Compostela, Vigo y A Coruña comenzó el estudio hidrológico de la cuenca mediante el registro y medida de una serie de parámetros hidroclimáticos, además del seguimiento del desarrollo de la plantación (LÓPEZ PERIAGO et al., 2001; RODRÍGUEZ SUÁREZ, 2010). Se han instalado dos estaciones meteorológicas y un sensor para registro de caudal (Figura 14).



Figura 14: Zona de muestreo en la microcuenca de O Abelar.

4.2 Datos climatológicos

4.2.1 Río Valiñas

Los datos para la caracterización meteorológica de la cuenca del Río Valiñas se recogieron de una estación meteorológica gestionada por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET, www.aemet.es). Esta estación se encuentra en el municipio de Sésamo (43°18'25"N, 8°22'19"O), en las proximidades del aeropuerto de Alvedro y del cierre de la cuenca estudiada. En la Tabla 1 se muestran los valores normales de diferentes variables meteorológicas correspondientes a los registros de esta estación durante el período 1981-2010.

Tabla 1: Valores climatológicos normales registrados en la estación meteorológica de A Coruña-Aeropuerto.

Mes	T	TM	Tm	R	H	DR	DN	DT	DF	DH	DD	I
	°C			mm	%	días						horas
Enero	9,3	13,1	5,4	121	77	13,6	0,2	0,7	5,1	3,7	4,4	99
Febrero	9,5	13,8	5,2	102	74	12,0	0,0	0,6	4,3	3,0	5,7	117
Marzo	11,1	15,7	6,6	85	71	11,6	0,0	0,4	4,3	1,2	5,9	155
Abril	12,1	16,5	7,7	99	72	13,5	0,0	1,0	4,2	0,1	4,9	173
Mayo	14,4	18,6	10,1	82	73	11,8	0,0	1,5	4,4	0,0	3,5	194
Junio	17,1	21,4	12,7	45	73	6,7	0,0	0,8	4,9	0,0	6,0	217
Julio	18,7	23,1	14,3	35	74	5,6	0,0	0,8	6,6	0,0	5,9	236
Agosto	19,1	23,7	14,5	36	74	5,9	0,0	1,0	8,5	0,0	6,9	240
Septiembre	17,7	22,6	12,9	72	75	8,2	0,0	1,1	8,8	0,0	6,3	181
Octubre	14,9	19,2	10,6	139	78	13,3	0,0	0,6	7,4	0,0	3,5	142
Noviembre	11,8	15,7	7,9	140	79	13,9	0,0	1,1	5,9	0,4	3,3	104
Diciembre	9,9	13,7	6,1	144	78	14,6	0,0	0,9	5,3	2,5	5,7	94
Año	13,8	18,1	9,5	1106	75	130,9	0,2	10,2	69,4	10,3	62,0	1939

T = Temperatura media; TM = Temperatura máxima; Tm = Temperatura mínima; R = Precipitación; H = Humedad relativa media; DR = Días de precipitación igual o superior a 1 mm; DN = Días de nieve; DT = Días de tormenta; DF = Días de niebla; DH = Días de helada; DD = Días despejados; I = Horas de sol.
(<http://www.aemet.es/es/serviciosclimaticos/datosclimatologicos/valoresclimatologicos?l=1387E&k=gai>).

En esta localidad se producen precipitaciones a lo largo de todo el año, si bien durante los meses de verano (junio a agosto), tanto el volumen de agua registrado como el número de días de lluvia se ven reducidos con respecto a los meses de otoño e invierno (noviembre a febrero). Asimismo, las tormentas suelen ser más frecuentes a finales de primavera y verano (Tabla 1).

La precipitación media en esta estación asciende a 1106 mm año⁻¹. La abundancia de las precipitaciones y su persistencia a lo largo del año constituyen uno de los rasgos más significativos de Galicia que la diferencian claramente del resto de la Península Ibérica. En términos generales, la mayor parte de Galicia supera los 1400 mm de precipitación al año, rebasándose los 2000 mm en algunas áreas de las zonas más expuestas a los vientos cargados de humedad. Estas

precipitaciones se caracterizan por su distribución homogénea durante todo el año (CASTILLO RODRÍGUEZ et al., 2006; RODRÍGUEZ SUÁREZ, 2010). La estación de Coruña-aeropuerto se considera representativa del litoral, en donde las precipitaciones son inferiores a la media de Galicia.

4.2.2 Microcuenca de O Abelar

En la microcuenca de O Abelar, los datos meteorológicos no han sido registrados durante todos los años estudiados. La precipitación total anual del área estudiada supera los 1300 mm y la mayor parte de la misma se concentra entre los meses de octubre a abril (DIÉGUEZ VILLAR, 1998).

Los datos para la caracterización meteorológica de la microcuenca de O Abelar se recogieron en una estación meteorológica gestionada por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET). Esta estación se encuentra en Santiago (42°53'17"N, 8°24'38"O), en las proximidades del aeropuerto de Lavacolla. En la Tabla 2 se muestran los valores normales de diferentes variables meteorológicas correspondientes a los registros de esta estación durante el período 1981-2010.

Tabla 2: Valores climatológicos normales registrados en la estación meteorológica de Santiago-Aeropuerto.

Mes	T	TM	Tm	R	H	DR	DN	DT	DF	DH	DD	I
	°C			mm	%	días						horas
Enero	7,7	11,2	4,1	210	84	15,2	1,0	0,6	8,6	4,5	4,1	93
Febrero	8,3	12,5	4,1	167	79	12,6	0,7	0,8	7,0	3,7	4,4	114
Marzo	10,2	15,0	5,4	146	75	12,8	0,2	0,7	6,5	1,5	5	151
Abril	11,2	16,1	6,2	146	76	14,4	0,3	1,9	5,6	0,4	3,7	165
Mayo	13,6	18,6	8,5	135	76	12,7	0,0	2,2	8,4	0,0	3,4	187
Junio	16,8	22,2	11,3	72	74	7,6	0,0	1,2	7,8	0,0	5,2	225
Julio	18,6	24,3	13,0	43	74	5,7	0,0	0,9	9,4	0,0	7	243
Agosto	19,0	24,7	13,3	57	74	5,5	0,0	1,1	11,2	0,0	6,8	237
Septiembre	17,4	22,8	11,9	107	75	8,4	0,0	0,9	10,7	0,0	6,4	184
Octubre	13,8	18,1	9,5	226	82	14,0	0,0	1,1	11,1	0,1	3,7	132
Noviembre	10,4	14,1	6,7	217	86	14,9	0,1	0,9	9,8	1,0	3,3	95
Diciembre	8,5	11,9	5,0	261	85	15,9	0,3	1,2	8,1	2,6	5,1	85
Año	13,0	17,6	8,3	1787	78	139,5	2,7	13,4	104,3	13,3	58,1	1911

T = Temperatura media; TM = Temperatura máxima; Tm = Temperatura mínima; R = Precipitación; H = Humedad relativa media; DR = Días de precipitación igual o superior a 1 mm; DN = Días de nieve; DT = Días de tormenta; DF = Días de niebla; DH = Días de helada; DD = Días despejados; I = Horas de sol.

<http://www.aemet.es/es/serviciosclimaticos/datosclimatologicos/valoresclimatologicos?l=1428&k=gal>

Se puede observar que se producen precipitaciones a lo largo de todo el año, si bien durante los meses de verano, tanto el volumen de agua registrado como el número de días de lluvia se ven reducidos con respecto a los meses de otoño e invierno. Asimismo, las tormentas suelen ser más frecuentes a finales de primavera y verano (Tabla 2).

4.3 Hidrología

4.3.1 Medidas de caudal

4.3.1.1 Aforos en el Río Valiñas

El caudal se define como el volumen de agua que pasa a través de la sección transversal de un río en una unidad de tiempo determinada y se expresa en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ (WMO, 1994).

En esta cuenca, las series de datos de caudal se estimaron mediante el modelo VISUAL BALAN V 2.0, en concreto las herramientas de este modelo relacionadas con el acoplamiento a un Sistema de Información Geográfica (GIS-BALAN), desarrollado por el Grupo de Hidrología Subterránea de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad de La Coruña (SAMPER et al., 1999; PISANI, 2008).

El balance hidrológico en la cuenca estudiada se calculó utilizando los datos meteorológicos diarios de la estación de A Coruña-Aeropuerto. Los parámetros del modelo se calibraron utilizando datos diarios de niveles de flujo medidos con un piezómetro y de caudales medidos en el punto de desagüe de la cuenca (Figura 15), tal y como describe PISANI (2008).

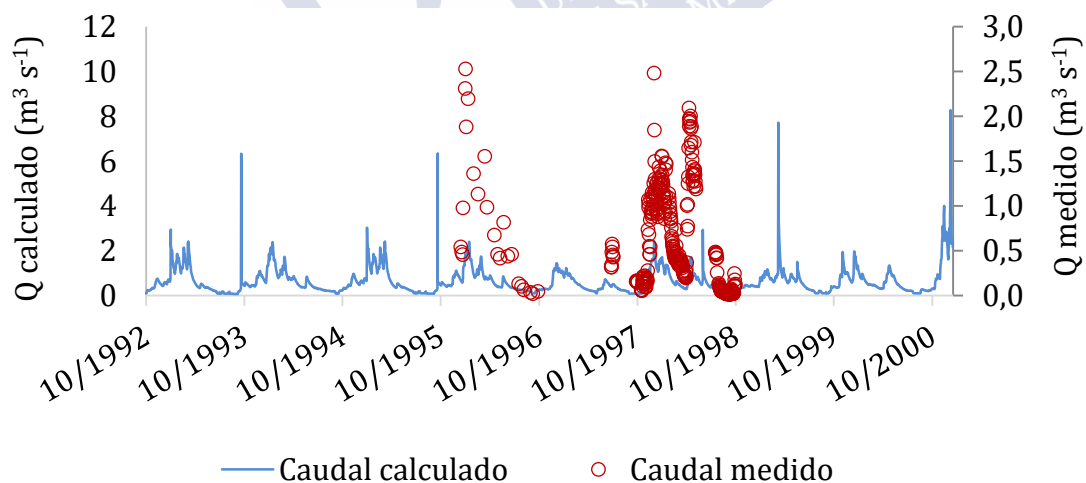


Figura 15: Caudal (Q) calculado y medido ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) durante el período de calibración del modelo VISUAL BALAN (1995/1996 y 1997/1998).

4.3.1.2 Medida continua del caudal de la Microcuenca de O Abelar

En esta microcuenca se instaló un vertedero de aforo (Figura 16) para medir el caudal. La superficie aforada es de 10,7 ha y la medida del caudal se efectuó en continuo, empleando un canal de aforo tipo Parshall de un pie (30,48 cm) de anchura

de garganta y una sonda de nivel de tipo capacitivo (LÓPEZ PERIAGO et al., 2001). Este sistema se ha utilizado porque los vertederos proveen un método preciso para establecer secciones de control y medida en cauces de pequeño caudal.



Figura 16: Vertedero de aforo instalado en la microcuenca de O Abelar.

El balance hidrometeorológico se ha calculado entre octubre de 2007 y septiembre de 2010 en la microcuenca de la finca de O Abelar (Figura 17). Los parámetros del modelo VISUAL-BALAN se calibraron utilizando datos diarios de niveles de caudal medidos con el vertedero de aforo (Figura 18), tal y como describen SAMPER y PISANI (2015).

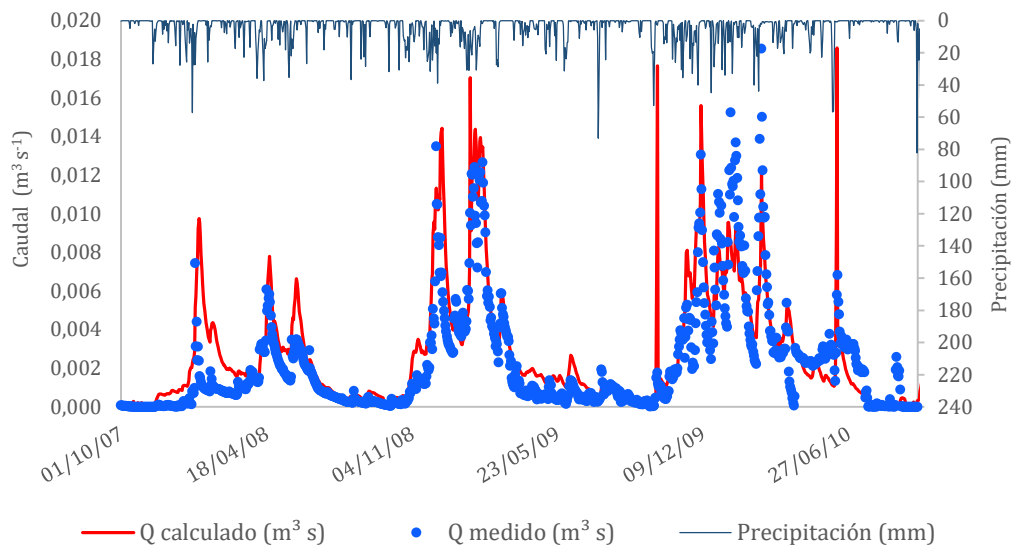


Figura 17: Hidrogramas de caudales (Q) diarios medidos (•) y calculados (—) y precipitación diaria (—) en la microcuenca de la finca de O Abelar (Fuente: SAMPER y PISANI, 2015).

4.3.2 Estimación del caudal con el modelo GIS-BALAN

La transferencia de elementos hacia las aguas superficiales se encuentra estrechamente relacionada con el movimiento del agua sobre la superficie del suelo y su velocidad de infiltración a través del mismo. Por tanto, está íntimamente relacionada con el ciclo hidrológico (Figura 18).

En 1988 se comenzó a desarrollar BALAN, un modelo hidrológico agregado, con el fin de obtener estimaciones de la recarga en acuíferos (SAMPER y GARCÍA VERA, 1992). Este modelo resuelve las ecuaciones del balance hidrológico de forma agregada en el suelo, la zona no saturada y el acuífero, requiriendo un número reducido de entradas (PISANI, 2008): variables meteorológicas y parámetros del medio físico. Las componentes del balance se resuelven secuencialmente comenzando por las correspondientes al suelo y finalizando por las del acuífero, permitiendo obtener los valores diarios de todas las componentes del balance así como las oscilaciones del nivel freático en el acuífero (Figura 18).

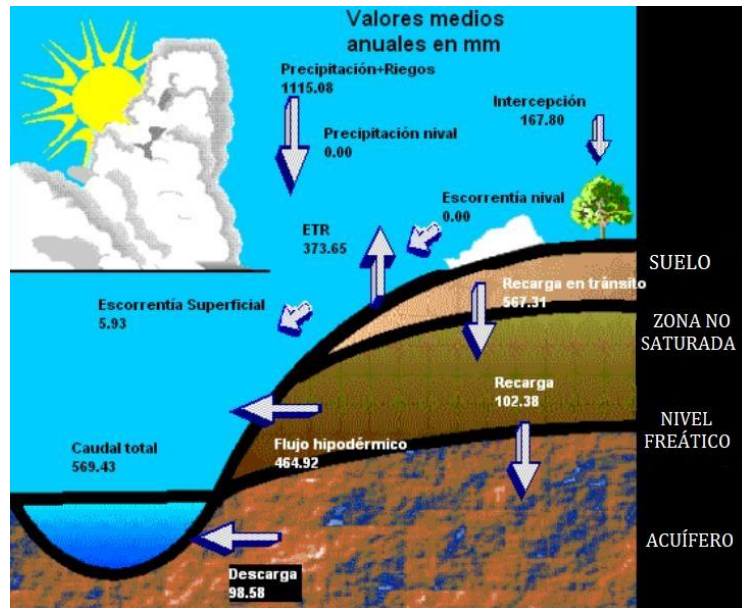


Figura 18: Ventana principal del programa GIS-BALAN (Fuente: PISANI, 2008).

GIS-BALAN resuelve también el tránsito de escorrentía superficial a través de cauces y lagos, a escala diaria. La aportación diaria de agua generada en una subcuenca es distribuida de forma homogénea en los cauces y lagos. Para calcular la laminación en cauces, se utiliza el método de Muskingum-Cunge (SHAW et al., 2001). En las masas de agua se calcula el balance diario: aportaciones de afluentes, precipitación sobre la lámina de agua y escorrentía de la cuenca como entradas, y evaporación, infiltración en el terreno y descargas superficiales como salidas.

El movimiento o flujo de agua entre estos componentes se esquematiza en la Figura 19. El agua procedente de la precipitación y el riego puede ser interceptada por la vegetación, producir escorrentía superficial o infiltrarse en el suelo. Parte del agua que se infiltra en el suelo se pierde por evapotranspiración, otra parte aumenta la reserva de agua en el suelo, y el resto constituye la recarga en tránsito o lluvia eficaz. Este flujo es la entrada de agua a la zona no saturada. Dentro de esta zona el agua puede volver a la atmósfera en forma de flujo hipodérmico o bien percolar verticalmente hacia el acuífero, constituyendo la recarga. La descarga subterránea es la salida natural hacia los arroyos o manantiales (SAMPER et al., 1999).

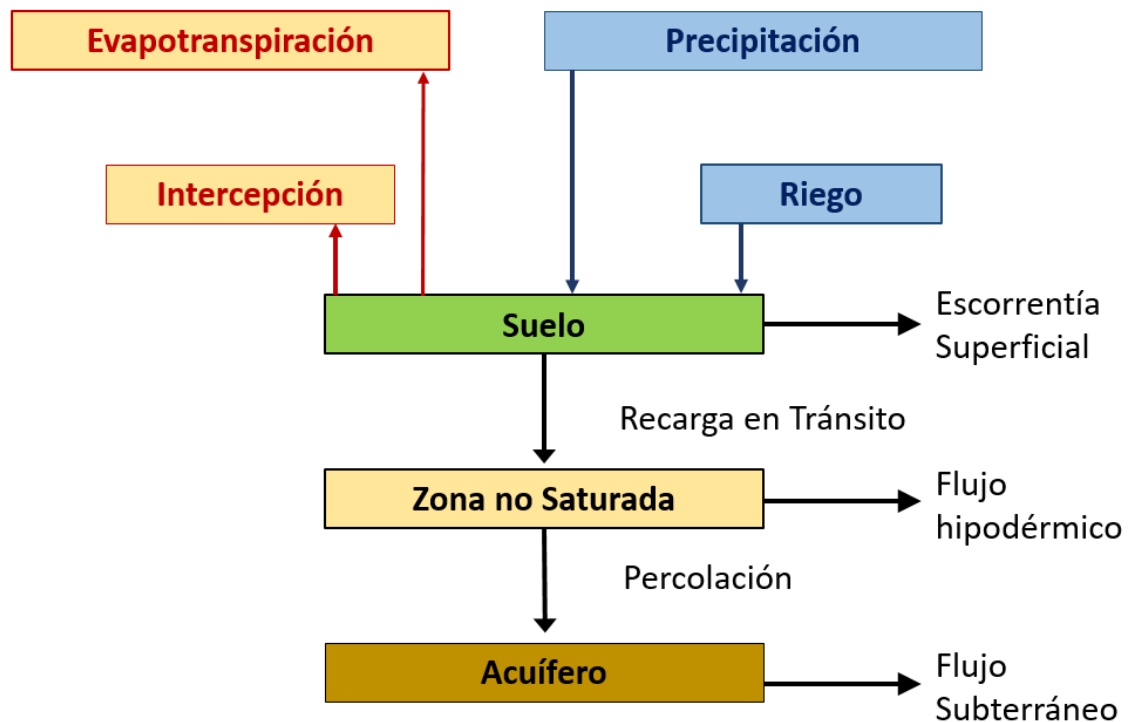


Figura 19: Esquema de las relaciones principales entre los componentes del ciclo hidrológico (Fuente: PISANI, 2008).

La ecuación básica del balance hídrico en el suelo se plantea entre dos tiempos t_i (inicial) y t_f (final) ($\Delta t = t_f - t_i$) y se compone de los siguientes términos:

$$P + D - I_n - E_s - ETR - RT = \Delta \theta \quad (1)$$

donde P es la precipitación, D es el agua de riego, I_n es la interceptación, E_s es la escorrentía superficial, ETR es la evapotranspiración real, RT es la recarga potencial o recarga en tránsito (que coincide con la recarga al acuífero si no existen flujos laterales en la zona no saturada) y $\Delta \theta$ es la variación del contenido de agua en el suelo entre los dos momentos considerados. Las componentes del balance se expresan en términos de volumen de agua acumulado a lo largo del intervalo de tiempo Δt , que en VISUAL-BALAN es 1 día.

Para resolver el flujo de agua en la zona no saturada, el código considera un modelo conceptual según el cual el agua puede fluir horizontalmente y descargar hacia la atmósfera como flujo hipodérmico o moverse verticalmente hacia el acuífero alimentando la recarga (percolación). Para calcular la percolación se usa la Ley de Darcy. En el balance hídrico en la zona no saturada se tiene en cuenta una entrada (recarga en tránsito) y dos salidas (flujo hipodérmico y percolación). Los

caudales de flujo hipodérmico Q_h y de percolación Q_p se calculan mediante las siguientes expresiones (SAMPER et al., 2005):

$$Q_h = \alpha_h V_h \quad (2)$$

$$Q_p = K_v + \alpha_p V_h \quad (3)$$

donde V_h es el volumen de agua (por unidad de superficie) almacenada en la zona no saturada, α_h y α_p son los coeficientes de agotamiento para flujo hipodérmico y percolación, respectivamente y K_v es la conductividad hidráulica vertical saturada.

En la zona saturada los caudales y niveles se calculan mediante modelos unicelulares o diferencias finitas.

VISUAL-BALAN permite dividir la cuenca en zonas homogéneas. En cada una de ellas se supone uniformidad espacial tanto de las características físicas, como climatológicas y de uso de suelo. Se asume un único tipo y uso de suelo, pendiente, régimen de cultivo, riego, así como precipitación y evapotranspiración homogéneas. De forma independiente para cada zona se calcula el balance hídrico en el suelo edáfico, la zona no saturada y el acuífero, suponiendo que no hay interacción entre las zonas homogéneas. El empleo de zonas homogéneas permite considerar las variaciones espaciales de los parámetros y de la climatología dentro de la cuenca. Se ha comprobado que las variaciones climatológicas dentro de una cuenca influyen tanto o más que las variaciones de los parámetros sobre los resultados obtenidos. Las componentes calculadas en cada zona homogénea se agregan en la cuenca, para calcular en ésta la esorrentía total y obtener promedios de resultados. A continuación se describen los métodos para calcular el balance hídrico en la zona de estudio.

La interceptación (I_n) se calcula mediante una relación lineal con la precipitación total sobre el dosel (P):

$$I_n = S_d + \gamma \cdot P \quad (4)$$

donde S_d y γ son coeficientes empíricos que dependen del tipo de cubierta vegetal (SAMPER et al., 1999a).

La interceptación no puede ser mayor que la precipitación por lo que la expresión anterior sólo es válida cuando la precipitación supera un cierto umbral definido por:

$$P > S_d / (1 - \gamma) \quad (5)$$

Por debajo de este umbral, $I_n = P$.

La escorrentía superficial se calculó mediante el método empírico del número de curva propuesto por el Servicio de Conservación de Suelos de EE.UU. (SCS, 1975) que proporciona la escorrentía a través de una serie de parámetros.

El método se basa en la proporcionalidad entre pérdidas y precipitaciones:

$$\frac{F}{S} = \frac{ESCO}{P} \quad (6)$$

donde P es la precipitación total, F es la retención de agua por parte del suelo, S es la capacidad máxima de abstracción y $ESCO$ es la escorrentía superficial (o precipitación neta). La capacidad máxima de abstracción es la retención potencial máxima de agua y depende de la vegetación, la pendiente, el suelo, etc.

Puesto que $F = P - ESCO$, se deduce que:

$$ESCO = \frac{P_2}{P+S} \quad (7)$$

Teniendo en cuenta que existe un umbral de precipitación, P_0 , antes de que se produzca la escorrentía debido a las pérdidas por interceptación, infiltración y detención superficial, la precipitación que se debe considerar es $(P - P_0)$ y por tanto:

$$ESCO = \frac{(P - P_0)^2}{P - P_0 + S} \quad (8)$$

Para estimar el valor de P_0 se emplean los números de curva. Empíricamente se ha llegado a que P_0 , en cm, es:

$$P_0 = 5080 / N - 50,8 \quad (9)$$

donde N es el número de curva. El valor de N está comprendido entre 0 y 100, es decir, entre que toda el agua se infiltra (0) o toda el agua constituye escorrentía superficial (100). El valor de N está tabulado y depende del tipo de uso, del tipo de tratamiento agrícola, de las condiciones hidráulicas del suelo, etc. Para condiciones de sequía o lluvias intensas hay que corregir los valores de N en función de la lluvia caída en los cinco días anteriores al comienzo del evento de precipitación. Empíricamente se ha observado que la capacidad máxima de abstracción, S , es aproximadamente igual a $5P_0$. Por tanto, la escorrentía superficial, $ESCO$, se puede calcular mediante la expresión:

$$ESCO = \frac{(P - P_0)^2}{(P + 4P_0)} \quad (10)$$

El método del Número de Curva sólo se puede aplicar a aguaceros completos que pueden durar varios días. No obstante el método contempla la posibilidad de distribuir la escorrentía en intervalos de un día. VISUAL-BALAN aplica esta metodología de forma interna.

Puesto que el método sólo precisa valores de precipitación como entrada, VISUAL BALAN calcula la escorrentía antes de realizar el balance. Una vez contabilizada la escorrentía superficial, VISUAL BALAN actualiza las entradas de agua disponible restando a las entradas la magnitud de ESCO.

La evapotranspiración potencial, ETP, se obtiene a partir de la evapotranspiración de referencia ET_0 estimada en la estación meteorológica de Olas, situada en el municipio de Mesía (43°07'29,3"N, 8°16'45,8"O, 401 m.s.n.m.) y gestionada por MeteoGalicia (<http://www.meteogalicia.gal>).

Existe un numerosos métodos para relacionar la evapotranspiración real, ETR, con la potencial, ETP. Entre ellos, VISUAL-BALAN utiliza aquellos que requieren un menor número de parámetros, ya que éstos son difíciles de calibrar. En estas fórmulas la relación ETR/ETP es una función de la entrada de agua disponible (ENT) y del déficit hídrico (DH), definido como la diferencia entre el contenido de agua correspondiente a la capacidad de campo (CC) y el contenido de agua del suelo en el momento del cálculo (HUM). Si ENT es mayor que ETP, o DH es menor que 0 (es decir, el suelo contiene más agua que el valor de CC), $ETR = ETP$.

En el caso contrario, en el que ENT sea menor que ETP y DH no supera el valor de CC, VISUAL-BALAN permite elegir entre cuatro métodos distintos. En este trabajo se eligió el de Penman-Grindley, según el cual ETR se determina en función de que DH sea mayor o menor que un valor umbral de déficit (CRPG) que toma valores entre 0 y CC-PM. Así, ETR se calcula del modo siguiente:

$$ETR = ENT + CEPG (ETP - ENT) \text{ si } DH > CRPG \quad (11)$$

$$ETR = ETP \text{ si } DH < CRPG \quad (12)$$

En el primer caso, la ETR será siempre mayor que ENT, y este incremento está definido por el parámetro CEPG que varía entre 0 y 1. La evolución de la curva ETR/ETP frente al contenido de humedad del suelo se expresa mediante:

$$\text{HUM}(I) = \text{HUM}(I-1) + \text{ENT}(I) - \text{ETR}(I) \quad (13)$$

Donde ENT (I) son las entradas netas de agua al suelo en el día I (una vez descontadas interceptación, recarga en tránsito directa y escorrentía superficial), HUM (I-1) es el contenido de humedad al principio del día (que coincide con el existente al final del día anterior) y HUM(I) es el valor actualizado del contenido de humedad.

La recarga en tránsito es la entrada de agua a la zona no saturada, que coincide con la recarga al acuífero si no hay flujo hipodérmico. VISUAL-BALAN permite considerar tanto la recarga en tránsito diferida como la directa, es decir, la que ocurre por vías preferenciales (grietas, fisuras, macroporos, etc.) y que suele preceder en el tiempo a la escorrentía superficial y a la ETR. En este estudio se ha considerado que no hay recarga en tránsito directa.

El cálculo de la recarga en tránsito diferida se realiza utilizando el valor actualizado de la humedad HUM1 obtenido mediante la Ecuación (11). La recarga en tránsito diferida, RTD, se calcula teniendo en cuenta que: (1) Sólo existe recarga en tránsito cuando el contenido de humedad es mayor que CC; (2) La recarga en tránsito no puede exceder la permeabilidad vertical del suelo K_v ; y (3) La recarga en tránsito crece con la diferencia entre el contenido de humedad del suelo y el correspondiente a CC.

Con estas premisas, VISUAL-BALAN calcula RTD según tres métodos diferentes: el convencional, uno modificado y otro basado en la curva logística.

Para HUM1 próximo a CC, la recarga en tránsito es próxima a cero mientras que para HUM1 próximo a la porosidad (POR), RTD tiende a un valor próximo a la permeabilidad vertical. Por tanto, la expresión de la recarga en tránsito viene dada por:

$$\text{PEDIF}(I) = \frac{k_v}{1 + \beta \exp\left(-\frac{\text{HUM1}}{\alpha}\right)} \quad (14)$$

$$\text{Donde } \alpha = (\text{POR} - \text{CC})/4 \text{ y } \beta = \exp\left(2 + \frac{\text{CC}}{\alpha}\right) \quad (15)$$

El balance hídrico en la zona no saturada consta de una entrada (recarga en tránsito) y dos salidas (flujo hipodérmico y percolación (o recarga) al acuífero), calculados mediante las Ecuaciones (2) y (3), respectivamente. La expresión del flujo de percolación (Ecuación 3) supone que, debido a horizontes poco permeables

en la zona no saturada pueden presentarse niveles colgados (SAMPER et al., 2005). En esas condiciones, el flujo vertical puede aproximarse mediante la Ley de Darcy:

$$Q_h = K_v (y_h + p) / p \quad (16)$$

siendo y_h la altura de lámina de agua en el acuífero colgado, K_v la conductividad hidráulica vertical y p la distancia entre la base del nivel colgado y el nivel freático regional. A partir de esta expresión y teniendo en cuenta que el volumen V_h y la altura y_h están relacionadas mediante $V_h = m_{ns} y_h$, se obtiene la Ecuación (3) en la que α_p se puede calcular empleando:

$$\alpha_p = K_v / (p m_{ns}) \quad (17)$$

en donde m_{ns} es la porosidad drenable de la zona no saturada.

El balance hídrico en la zona no saturada se calculó mediante una formulación explícita. Al final del día se calcula el flujo hipodérmico (Ecuación 2), se actualiza el contenido de humedad, se calcula la percolación (Ecuación 3) y finalmente se actualiza de nuevo el contenido de humedad.

El flujo subterráneo y los niveles en el acuífero se calculan mediante un modelo simplificado de diferencias finitas (método multicelda). Los datos necesarios para utilizar esta opción son la transmisividad del acuífero, su porosidad eficaz, el nivel de referencia o de desagüe, la longitud representativa del acuífero y el número de celdas en que se subdivide. Es necesario proporcionar los niveles piezométricos iniciales en cada una de las celdas en las que se divide el acuífero.

El programa resuelve cada día la ecuación diferencial que rige el flujo en un acuífero en una dimensión:

$$S(\partial h / \partial t) = T(\partial^2 h / \partial x^2) + R \quad (18)$$

donde R es la recarga; h , es el nivel piezométrico; T , es la transmisividad del acuífero y S la porosidad eficaz. Esta ecuación se resuelve con un esquema explícito en diferencias finitas. Para las celdas intermedias:

$$h_i^{k+1} = h_i^k + \frac{T \Delta t}{S \Delta x^2} (h_{i+1}^k + h_{i-1}^k - 2h_i^k) + \frac{R \Delta t}{S} \quad (19)$$

donde h_i^{k+1} es el nivel en la celda i en el tiempo $(k+1) \Delta t$, y Δx es el ancho de cada celda.

Para la primera celda (junto al punto de salida):

$$h_1^{K+1} = h_i^k + \frac{2T\Delta t}{S\Delta X^2} (h_0 - h_1^k) + \frac{T\Delta t}{S\Delta X^2} (h_2^k + h_1^k) + \frac{R\Delta t}{S} \quad (20)$$

donde h_0 es el nivel de referencia o de base. Para la última celda (la más alejada):

$$h_{nc}^{K+1} = h_{nc}^k + \frac{T\Delta t}{S\Delta X^2} (h_{nc-1}^k - h_{nc}^k) + \frac{R\Delta t}{S} \quad (21)$$

De este modo, se calcula el nivel piezométrico diario en cada celda (h_i^{k+1}), a partir de los niveles del día anterior (h_i^k) y de la recarga. La descarga subterránea diaria, Q_s , se calcula mediante:

$$Q_s^{k+1} = \frac{2 \cdot T \cdot \Delta t (h_1^{k+1} - h_0)}{\Delta t L} \quad (22)$$

donde L es la longitud del acuífero en la dirección transversal al cauce en el que descarga. Si $(h_1^{k+1} - h_0) < 0$, se toma $Q_s = 0$.

VISUAL-BALAN calcula las salidas de agua a los cauces como la suma de los tres flujos para cada período. La última fase del balance consiste en calcular los valores medios mensuales y anuales, y los valores totales de todos los componentes del balance. Este modelo conceptual resulta adecuado para calcular el caudal en cuencas de pequeñas dimensiones (SAMPÉR et al., 2005; ESPINHA MARQUES et al., 2006).

4.3.2.1 Cuenca Río Valiñas

Teniendo en cuenta la metodología descrita en esta sección, se emplearon los datos procedentes de la estación meteorológica (A Coruña-Aeropuerto) más próxima a la cuenca de estudio para estimar los caudales de los Ríos Valiñas (Figura 20). Se puede apreciar que los valores más elevados de caudal se producen tras precipitaciones copiosas, aunque con un ligero retraso temporal.

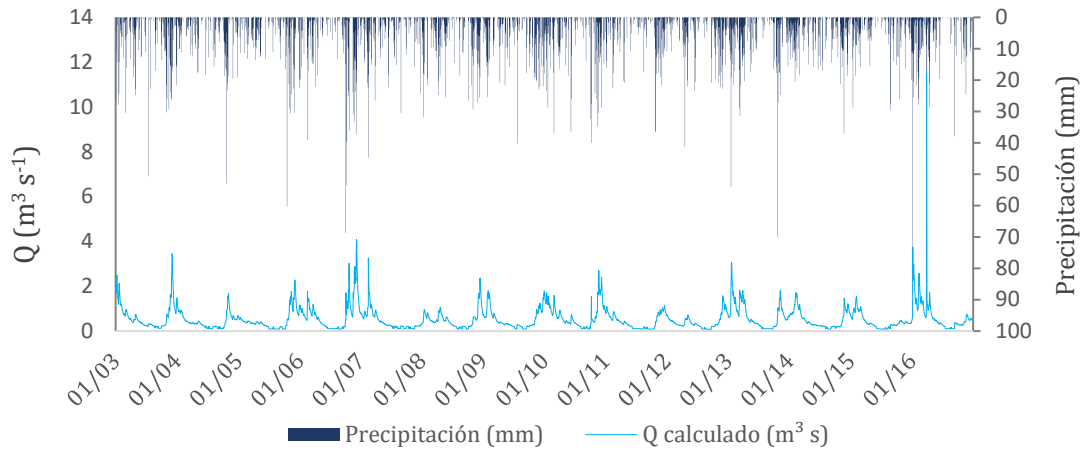


Figura 20: Precipitación y caudal (Q) calculado para el Río Valiñas durante el período de estudio (2003-2007).

4.3.2.2 Microcuenca de O Abelar

Para la microcuenca de O Abelar, se emplearon los datos procedentes de la estación meteorológica (A Coruña-Olas) más próxima a la cuenca de estudio para estimar los caudales (Figura 21). También, se puede apreciar que los valores más elevados de caudal se producen tras precipitaciones copiosas, aunque con un ligero retraso temporal. En la microcuenca O Abelar (Figura 21), los valores de caudal son muy inferiores a los observados en Valiñas a pesar de que los volúmenes de precipitación son similares.

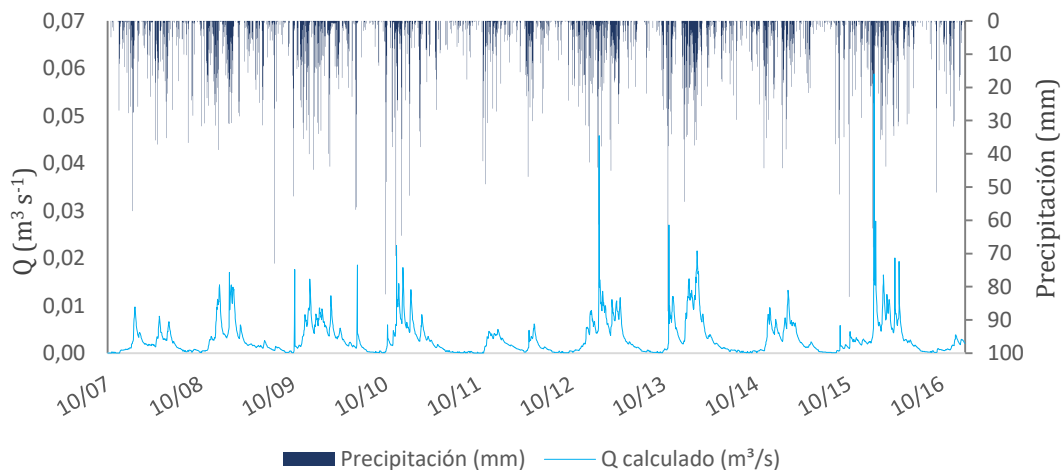


Figura 21: Precipitación y caudal (Q) calculado para la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio (2007-2016).

4.4 Toma de muestras de agua y su conservación

Las muestras de agua se recogieron manualmente, por duplicado, empleando botellas de PET (PoliEthylene Terephthale) de 500 mL, en la salidas de las cuencas como sugieren SILVA et al. (2007) que es una manera de simplificar la toma de muestras sin perder representatividad en los resultados. Así, se siguió un muestreo estratificado dependiendo de la frecuencia e intensidad de los eventos de precipitación en ambas zonas de estudio (KRONVANG y BRUHN, 1996). Este hecho, entre otras razones, motivó las diferencias en el número anual de muestras recogidas durante el período de estudio (Tabla 3).

Tabla 3: Número de muestras recogidas cada año en las dos cuencas estudiadas.

Año	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Valiñas	193	113	56	115	83	90	60	63	70	70	22	20	19	10
O Abelar	-	-	-	-	15	70	56	53	65	67	20	19	17	9

Las botellas se lavaron previamente con agua destilada, se dejaron 24 horas en ácido nítrico (5 %) antes de lavarlas de nuevo con agua destilada cuatro veces, se dejaron secar al aire, entre dos y tres días, y se volvieron a lavar con agua destilada otras cuatro veces. A continuación, estas botellas se dejaron secar nuevamente y, una vez secas, se utilizaron para recoger las muestras. Las botellas se enjuagaron tres veces con el agua del río, antes de tomar la muestra. Este procedimiento se ha realizado para asegurarse de que no existe contaminación de la muestra.

Una vez en el laboratorio, las muestras se conservan refrigeradas a 4 °C para reducir la actividad biológica en la medida de lo posible. Algunas bacterias y algas, presentes en las aguas naturales, pueden consumir, total o parcialmente, sustancias que requieren para su crecimiento, produciendo la pérdida de componentes y la entrada de productos metabólicos en la muestra. Esto podría variar las concentraciones de sustancias como nitritos y nitratos, además de los fosfatos.

4.5 Determinaciones y análisis estadístico

4.5.1 Determinación de cationes por ICP-MS

Las concentraciones de los cationes Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Si soluble y V soluble se determinaron por el método de espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

La preparación de la muestra se llevó a cabo de acuerdo a lo siguiente: en el momento de su recepción se toma una alícuota de 50 mL por muestra. Tras agitación manual previa, se filtra a través de filtros Millex-HN de 0,45 μm (MILLIPORE) y se acidifica con HNO_3 a 1 % para su conservación, que se realiza en nevera a 4 °C.

El plasma de acoplamiento inductivo es una fuente de ionización a presión atmosférica donde la muestra que llega es atomizada e ionizada (TAYLOR, 2001). Los iones formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas que llega al detector es analizada para determinar su abundancia en la muestra.

Esta técnica espectroscópica ha sido especialmente desarrollada para el análisis de elementos, dando lugar a medidas rápidas, exactas y precisas.

En esta tesis doctoral se empleó un ICP-MS alta resolución de sector magnético Element 2/XR (Thermo Finnigan, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, Estados Unidos) para determinar las concentraciones de cationes en las aguas de ambas cuencas. Se han seguido las condiciones instrumentales de medida que se citan a continuación:

- ✓ Potencia: 1,35-1,40 kW
- ✓ Flujo gas Nebulización: 0,90-1,00 mL/min
- ✓ Flujo gas adicional: 0,10 ml/min
- ✓ Flujo gas Auxiliar: 0,90-1,00 mL/min
- ✓ Flujo gas de Enfriamiento: 15,0-16,0 mL/min
- ✓ Nebulización neumática: Meinhard 1,00 mL/min
- ✓ Cámara de Nebulización: Scott Doble paso
- ✓ Conos: Níquel
- ✓ Modo de medida: Media y alta resolución según el analito
- ✓ Modo de detección: DUAL (Conteo de pulsos/Analógico)
- ✓ Calibración: Externa; ajuste lineal

Se han empleado las soluciones estándar y los reactivos que se citan a continuación:

- ✓ Ácido HNO₃ destilado en el laboratorio a partir de ácido de calidad analítica.
- ✓ Patrones individuales certificados de 1000 ppm por cada elemento.
- ✓ Agua Milli-Q de sistema de purificación de agua MILLIPORE.
- ✓ Soluciones Patrón de trabajo preparadas a partir de los patrones individuales.
- ✓ Patrones de calibrado preparados a partir de las soluciones patrón de trabajo en medio ácido HNO₃ al 1 %.

4.5.2 Determinación de los aniones por Cromatografía iónica

La determinación de las concentraciones de los aniones Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻ se llevó a cabo mediante a cromatografía iónica con detección por conductividad con un cromatógrafo 850 Professional IC (Metrohm AG, Herisau, Suiza) equipado con un robot de manejo de muestras 858 Professional Sample Processor (Metrohm AG, Herisau, Suiza).

La separación de los aniones se llevó a cabo en modo isocrático con una columna Metrosep A Supp 7 250/4,0 mm (Metrohm AG, Herisau, Suiza) y una fase móvil 3.6 mM de carbonato sódico en agua a una temperatura de 45 °C.

La muestra se filtró “in-line” antes de su inyección a través de un filtro de acetato de celulosa de 0,2 µm y el volumen de inyección fue de 20 µL.

La cromatografía de intercambio iónico es un método eficaz para la separación y cuantificación de iones orgánicos e inorgánicos, y cuya detección es normalmente por conductividad. La mayoría de las separaciones se llevan a cabo por intercambio iónico sobre fases estacionarias con grupos funcionales cargados. Los intercambiadores iónicos más importantes son los basados en resinas sintéticas (WEISS, 2004).

4.5.3 Determinación de las pérdidas de los elementos estudiados

Las pérdidas de nutrientes fueron determinadas de acuerdo con la fórmula:

$$E = \frac{Q \cdot C \cdot t}{S}$$

Donde:

E – Pérdidas del elemento en kg ha⁻¹ o g ha⁻¹

Q – Caudal en L s⁻¹

C – Concentración del elemento en kg L⁻¹ o g L⁻¹

t – Tiempo en segundos (s)

S – Área en hectáreas (ha)

4.5.4 Análisis estadístico

Las concentraciones de cationes y aniones determinadas en las muestras de agua de la cuenca del Río Valiñas y de la microcuenca de O Abelar se sometieron a un análisis estadístico descriptivo (se calculó media aritmética, mediana, desviación estándar, mínimo, máximo y coeficiente de variación). Las correlaciones entre el caudal, precipitación y las concentraciones de iones se han cuantificado mediante el coeficiente de correlación (r) de Pearson. Además, se realizó un análisis de componentes principales para determinar la influencia de cada ion, así como del caudal y la precipitación, sobre la variabilidad de los datos obtenidos. Los análisis estadísticos se realizaron con el programa SPSS v.18 (Statistical Package for the Social Sciences, IBM, Armonk, New York, Estados Unidos).

Para calcular las anomalías de las precipitaciones se han tomado como referencia los valores normales (VN) registrados por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), en el período de referencia de 1981 a 2010 en la estación meteorológica A Coruña-Aeropuerto, para el caso de la cuenca del Río Valiñas, y los procedentes de la estación de Santiago-Aeropuerto para el caso de la microcuenca de O Abelar. Una anomalía de precipitación (Superávit y/o Déficit) es la diferencia entre la precipitación total acumulada en un determinado período y el correspondiente valor normal para el mismo período. Si la diferencia resulta positiva, ésta corresponderá a Superávit, si es negativa, a Déficit.

Se calculó la relación empírica entre concentración de solutos (C) y caudal (Q) mediante la relación $C=a*Q^b$ para cada componente mayoritario y minoritario estudiado, en cada una de las dos cuencas estudiadas. Para aquellos elementos o compuestos cuyo origen es exclusivamente geogénico se espera obtener una relación lineal entre C y Q cuando se representan en una doble escala logarítmica, siendo $\log C = a + b \log Q$. El parámetro a de esta relación es la ordenada en el origen de esta recta y se expresa en las mismas unidades que la concentración; el parámetro b es adimensional y representa la pendiente de la misma.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CUENCA DEL RIO VALIÑAS

5.1.1 Evolución estacional de la precipitación

Los años con más días de lluvia registrada en la estación A Coruña/Alvedro durante el período de estudio fueron 2012 y 2014, alcanzando los 208 y 201 días respectivamente. Por el contrario, los años con menor número de días de lluvia fueron 2015 y 2011 con 146 y 151 días de lluvia respectivamente. A escala mensual, en general, se observa que los meses de verano (junio a septiembre) presentaron un menor número de días de lluvia que los meses de otoño e invierno, es decir, de octubre a marzo (Tabla 4), si bien existe una gran variabilidad interanual.

Tabla 4: Días de lluvia por mes registrados en la estación de A Coruña-Aeropuerto entre los años 2003 y 2016.

Días de lluvia													
Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Anual
2003	18	19	12	20	12	14	7	11	9	21	20	19	182
2004	21	3	18	13	13	7	9	14	11	22	16	15	162
2005	12	11	15	19	15	8	11	7	10	20	21	18	167
2006	12	8	27	9	8	8	7	12	15	25	12	14	157
2007	16	22	21	10	21	12	20	12	8	8	9	16	175
2008	18	10	21	18	26	7	16	13	10	16	20	16	191
2009	24	13	12	22	11	14	15	10	9	16	22	21	189
2010	25	18	16	15	17	10	10	6	6	17	24	18	182
2011	19	17	14	13	8	6	11	2	7	9	21	19	151
2012	22	19	22	26	12	17	9	10	7	21	23	20	208
2013	23	21	24	18	13	10	8	6	14	24	20	17	198
2014	30	26	15	15	13	11	7	15	14	15	22	18	201
2015	20	22	11	14	9	1	8	14	9	15	11	12	146
2016	24	21	18	18	18	12	4	3	10	5	21	14	168
Media	20	16	18	16	14	10	10	10	10	17	19	17	177

Durante el período de estudio, el valor más bajo de precipitación anual en la estación de A Coruña/Alvedro fue 726 mm, registrado en 2011, mientras que los valores más elevados se registraron en 2013 y 2003, cuando se alcanzaron 1202 y 1200 mm, respectivamente (Tabla 5). Estos valores ponen de manifiesto la elevada variabilidad temporal de la precipitación, como demuestran trabajos anteriores (ITATÍ GIMÉNEZ, 2009; MIRÁS-AVALOS et al., 2009) y que existe una cierta

componente cíclica en las series temporales de datos de precipitación (ITATÍ GIMÉNEZ, 2009).

Tabla 5: Altura de precipitación mensual registrado en la estación de A Coruña-Aeropuerto entre los años 2003 y 2016. Se incluyen los valores normales (VN) para el período 1981-2010.

Precipitación (mm)													
Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Anual
VN	121	102	85	99	82	45	35	36	70	138	142	147	1102
2003	173	87	61	131	33	53	84	37	23	148	220	151	1200
2004	78	17	49	66	66	23	20	71	27	250	52	68	786
2005	34	51	53	96	81	32	26	13	47	183	190	138	944
2006	66	137	116	65	22	11	17	24	54	315	197	174	1199
2007	73	178	113	39	60	57	52	65	27	14	37	49	763
2008	132	57	96	165	111	21	29	51	37	131	134	138	1102
2009	169	54	53	78	83	43	96	19	37	91	200	171	1095
2010	148	132	73	59	75	101	23	13	29	177	218	124	1172
2011	76	86	52	62	22	9	20	41	15	115	127	104	726
2012	44	9	26	171	60	76	13	25	45	81	200	73	824
2013	218	104	232	88	81	46	12	9	29	195	117	71	1202
2014	136	147	73	50	45	75	51	28	54	45	220	90	1016
2015	132	105	44	64	30	2	15	94	46	118	42	59	750
2016	276	192	186	122	80	42	1	14	97	24	130	34	1197
Media	125	97	88	90	61	42	33	36	41	135	149	103	998

VN: datos obtenido de la propia estación para el período 1981-2010, cifrado en 1102 mm.

En el año 2003, la precipitación total anual fue de 1200 mm (Tabla 5), valor superior en 9 % al valor normal anual (Figura 22). Durante este año las mayores anomalías negativas a escala mensual se observaron en mayo y septiembre con 49 y 47 mm, respectivamente, inferior a los valores normales. Por el contrario, la mayor anomalía positiva se observó en noviembre, con 78 mm más que el valor normal para este mes (Tabla 5).

El año 2004 fue seco, ya que la precipitación total solo alcanzó 786 mm lo que supone un 29 % menos que el valor normal anual (Figura 22). Si se exceptúan agosto y octubre, todos los meses deben ser catalogados como secos en relación a los valores normales (Tabla 5).

En el año 2005 fue relativamente seco, ya que la precipitación anual fue un 14 % inferior al valor normal (Figura 22). Solamente en octubre y noviembre se registraron valores superiores de precipitación en relación a los valores normales.

En 2006 la precipitación total fue un 9 % superior al valor normal (Figura 22). A escala mensual, las mayores anomalías negativas se apreciaron en enero, abril, mayo, junio, julio, agosto y septiembre, mientras que en octubre en donde se registraron 177 mm más que el valor normal de precipitación para ese mes.

El año 2007 resultó uno de los más secos del estudio, la precipitación total solo alcanzó 763 mm lo que supone un 31 % menos que la cantidad recogida en un año normal (Figura 22). Los meses de enero, abril, mayo, septiembre, octubre, noviembre y diciembre deben catalogarse como secos cuando se compara la precipitación registrada durante los mismos con los valores normales.

En 2008 la precipitación total aumentó en relación al año anterior, y coincide con el valor normal (Figura 22). A escala mensual, las mayores anomalías negativas se detectaron en febrero, junio, julio, septiembre, octubre, noviembre y diciembre, mientras que en abril se produjo la mayor anomalía positiva con 66 mm más que el valor normal de precipitación para ese mes.

En 2009 la precipitación anual fue próxima al valor normal (Figura 22). A escala mensual, febrero, marzo, abril, junio, agosto, septiembre y octubre presentaron anomalías negativas, mientras que en noviembre se produjo la mayor anomalía positiva con 58 mm más que el valor normal de precipitación registrado para ese mes.

En 2010 la precipitación total fue un 6 % superior al valor normal (Figura 22). Los meses de marzo, abril, mayo, julio, agosto, septiembre, y diciembre deben de ser catalogados como secos, cuando se comparan con los valores normales (Tabla 5).

El año 2011 resultó el más seco del período de estudio, la precipitación anual fue un 34 % inferior al valor normal (Figura 22). Si se exceptúa el mes de agosto, todos los meses deben de ser catalogados como secos en relación a los valores normales (Tabla 5).

En 2012 la precipitación total se incrementó ligeramente en relación al año anterior, pero fue un 25 % inferior al valor normal (Figura 22). Si se exceptúan los meses de abril, junio y noviembre, todos los meses deben catalogarse como secos en relación a los valores normales (Tabla 5).

El año 2013 fue el año con mayor precipitación registrada, superando en 9 % el valor normal (Figura 22). A escala mensual, las mayores anomalías negativas se

observaron en septiembre y diciembre (41 mm y 76 mm menos, respectivamente, que los valores normales), mientras enero y marzo se produjeron las mayores anomalías positivas con 97 mm y 147 mm más que los valores normales para estos meses (Tabla 5).

En 2014 la precipitación total fue un 8 % inferior al valor normal (Figura 22). A escala mensual, marzo, abril, mayo, agosto, septiembre, octubre y diciembre presentaron anomalías negativas, mientras que noviembre registró la mayor anomalía positiva con 78 mm más que el valor normal de precipitación para ese mes (Tabla 5).

El año 2015 resultó el segundo más seco del estudio, con un 32 % menos de la cantidad de lluvia recogida en un año normal. Los meses de abril, mayo, junio, julio, septiembre, octubre, noviembre y diciembre deben catalogarse como secos en comparación a los valores normales (Tabla 5).

En el último año del estudio, 2016, la precipitación total alcanzó 1197 mm, aumentando en relación al año anterior y superior al valor normal (Figura 22). A escala mensual, mayo, junio, julio, agosto, octubre, noviembre y diciembre presentaron anomalías negativas, mientras que enero, febrero y marzo presentaron anomalías positivas (Tabla 5).

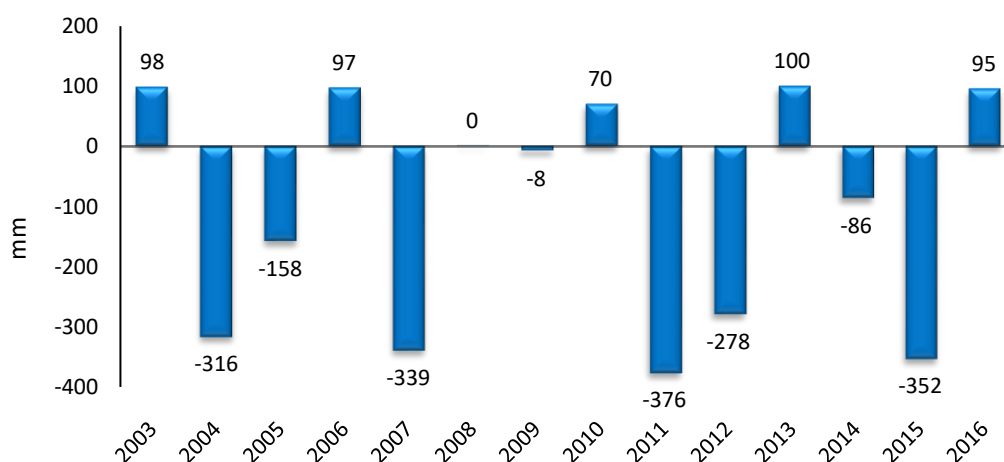


Figura 22: Anomalías anuales de la precipitación (mm) en la estación de Alvedro/A Coruña durante el período de estudio.

En la Figura 22 se pueden observar las desviaciones anteriormente indicadas, y que parecen seguir una pauta relativamente fija durante los años de estudio, repitiéndose en ciclos de dos años, aproximadamente. Trabajos previos han

demostrado la estacionalidad y el carácter cíclico de las precipitaciones en Galicia (ITATÍ GIMÉNEZ, 2009), lo que se ve confirmado con los valores observados en el presente estudio. Asimismo, la gran variabilidad interanual en las precipitaciones observadas durante cada mes analizado concuerda con trabajos previos (MIRÁS-AVALOS et al., 2007).



5.1.2 Evolución estacional del caudal

Durante el período de estudio, el caudal mínimo anual estimado en el Río Valiñas fue $145 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, en 2012, mientras que el caudal máximo fue estimado en 2007, cuando se alcanzaron $269 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Tabla 6).

A escala mensual los caudales mínimos se observaron en agosto de 2012 y de 2005, con $2,7$ y $2,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Por el contrario, los caudales máximos se observaron en diciembre de 2006, alcanzando $61,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, y en enero de 2003, con $54,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Tabla 6).

Tabla 6: Caudal mensual y anual estimado en la cuenca del Río Valiñas durante el período de 2003 a 2016.

Caudal ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)													
Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Anual
2003	54,5	24,7	21,8	14,5	15,3	8,9	8,4	7,1	4,4	7,9	31,3	49,9	249
2004	29,8	16,3	11,5	10,1	11,0	6,4	3,9	5,8	3,5	15,7	27,7	17,8	160
2005	16,6	11,7	11,8	10,8	10,8	7,0	3,4	2,8	4,2	10,0	38,9	39,4	167
2006	27,9	25,7	28,3	18,8	10,2	4,7	3,1	3,5	4,2	38,9	42,2	61,2	269
2007	22,0	35,8	26,4	17,2	11,3	7,6	5,9	4,5	4,8	5,0	4,4	7,3	152
2008	19,2	17,1	12,8	23,3	16,9	11,7	6,5	4,1	4,8	6,6	17,5	44,8	185
2009	28,3	31,2	17,7	10,9	9,7	7,5	5,6	5,7	4,3	7,8	21,9	35,3	186
2010	43,7	26,8	24,6	19,2	12,2	14,4	8,9	4,1	3,8	14,3	42,0	43,6	257
2011	24,7	18,2	15,3	10,9	8,6	4,0	3,0	3,8	3,1	5,5	22,6	28,6	148
2012	17,0	10,9	8,0	11,1	15,3	8,8	6,2	2,7	3,6	7,6	20,0	33,4	145
2013	44,2	34,0	41,3	29,7	14,1	10,4	5,7	3,1	3,2	14,3	33,8	17,6	252
2014	24,5	37,5	22,9	12,5	9,3	7,4	6,7	4,0	5,2	5,6	19,2	29,2	184
2015	24,4	30,6	21,1	10,0	8,6	3,3	3,0	4,8	7,9	11,0	11,4	10,9	147
2016	53,1	45,4	40,9	32,9	15,9	10,3	5,5	3,3	7,4	8,5	14,5	16,1	254

En la Figura 23 y la Figura 24 se muestra la evolución de la precipitación (mm) y el caudal ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$) mensual para los años estudiados. Esta comparativa permite observar un paralelismo entre ambas variables, indicando que el flujo de agua en la cuenca depende en gran medida de la precipitación registrada.

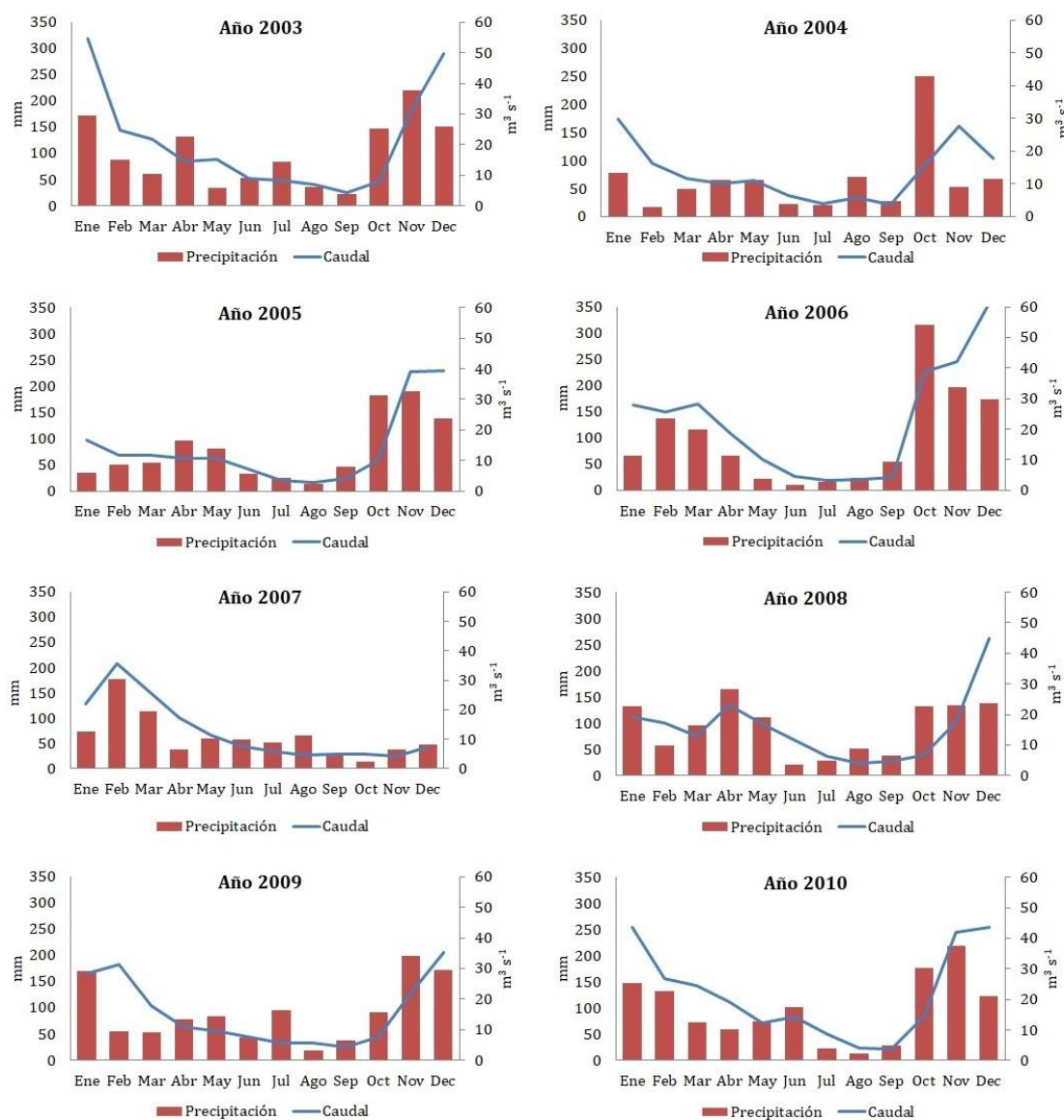


Figura 23: Caudal medio y precipitación mensual en la cuenca del Río Valiñas durante el período 2003-2010.

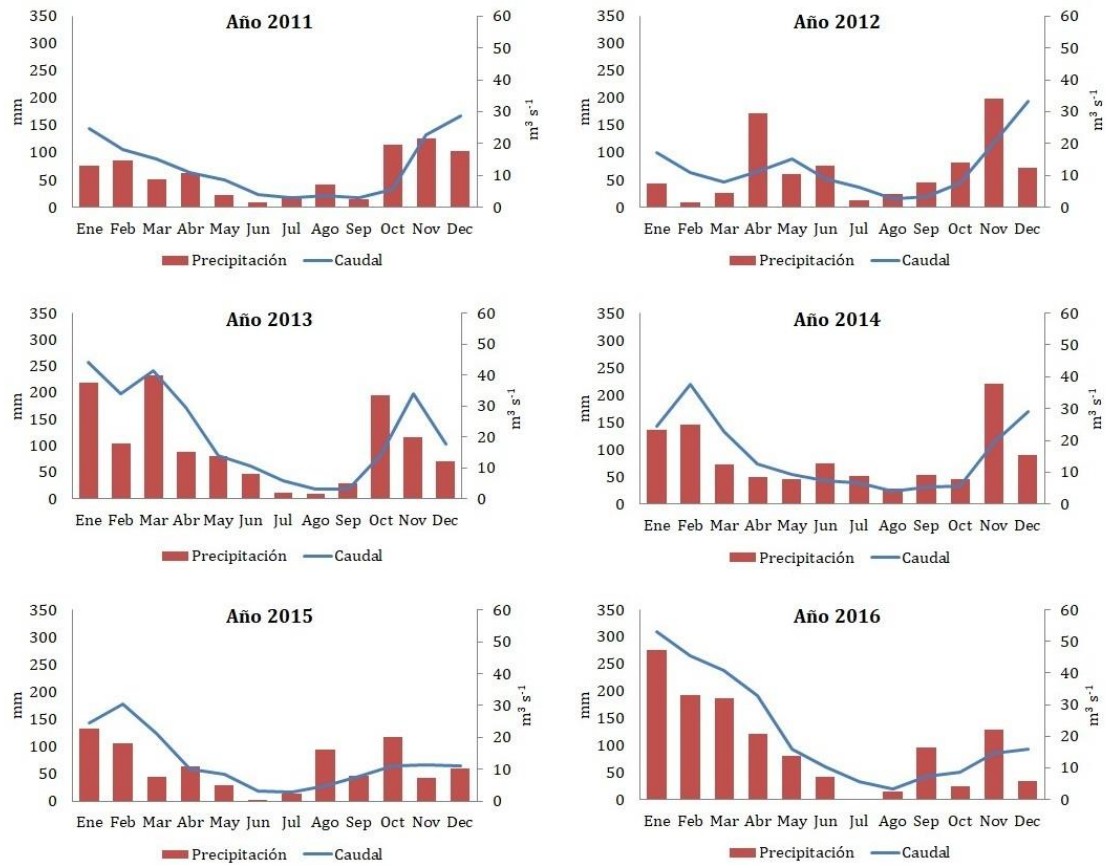


Figura 24: Caudal medio y precipitación mensual en la cuenca del Río Valiñas durante el período 2011-2016.

5.1.3 Concentraciones y exportaciones

5.1.3.1 Nitrato (NO_3^-)

La concentración media de NO_3^- en aguas superficiales del Río Valiñas ascendió a $13,27 \text{ mg L}^{-1}$ durante los 14 años estudiados, mientras que las medias anuales oscilaron entre $11,23 \text{ mg L}^{-1}$ en 2016 y $15,23 \text{ mg L}^{-1}$ en 2006. Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue de $5,73 \text{ mg L}^{-1}$ en 2012, durante un período seco, y la máxima de $38,00 \text{ mg L}^{-1}$ se observó en 2008 durante una estación muy lluviosa.

El coeficiente de variación (CV) ha sido de 17 % en promedio. Con excepción de 2005, 2008 y 2014, en todos los demás años las concentraciones de NO_3^- presentaron un CV inferior al 20 % (Tabla 7).

Tabla 7: Estadística descriptiva de las concentraciones de NO_3^- (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.

NO_3^-	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	13,73	13,70	1,65	6,80	17,30	12
2004	113	13,84	13,80	2,23	7,30	22,93	16
2005	56	15,01	14,00	3,61	9,80	22,94	24
2006	115	15,23	15,42	2,51	6,70	25,11	16
2007	83	14,77	15,29	1,86	8,65	18,52	13
2008	90	14,37	13,88	3,60	8,04	38,00	25
2009	60	13,89	13,70	1,37	11,01	18,07	10
2010	63	13,16	13,05	1,94	9,08	21,19	15
2011	70	12,05	12,70	2,08	5,73	15,40	17
2012	70	12,02	12,15	2,26	5,70	16,40	19
2013	22	12,44	13,15	2,19	8,94	16,00	18
2014	20	12,50	11,74	3,40	9,29	24,66	27
2015	19	11,51	11,20	1,14	9,90	13,80	10
2016	10	11,23	11,55	1,19	8,95	12,60	11
Media	70	13,27	13,24	2,22	8,28	20,21	17

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 25 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de NO_3^- en las aguas superficiales del Río Valiñas, pudiendo observarse que no existe una clara distribución estacional de dichas concentraciones. No obstante, se observa que las concentraciones mínimas de NO_3^- tienden a registrarse entre los meses de julio y septiembre, si bien durante algunos años, como por ejemplo 2007 o 2011, el período con valores mínimos se extiende durante octubre y noviembre. A su vez, las concentraciones máximas presentan una tendencia a ocurrir en otoño tras el período de rehumectación.

En general, los picos máximos de NO_3^- se observan a final del otoño o en invierno; pueden estar asociadas a un solo evento como en los años hidrológicos 2004-2005 o 2013-2014, aunque, en general se observan varios picos durante la estación invernal, sin embargo, el pico máximo de concentración de NO_3^- se observó durante la primavera, ya que corresponde a mayo de 2008.

La relación de potencia entre concentración de NO_3^- y caudal (Q) fue positiva y viene expresada por la siguiente ecuación: $[\text{NO}_3^-]=13,99*Q^{0,04}$ ($r=0,194$; $p<0,01$), como se observa en la Figura II-1 del Anexo II. Por tanto, se aprecia una débil tendencia al aumento de la concentración de NO_3^- en función del Q, que puede estar asociada tanto a factores biogeoquímicos, en este caso la mineralización del nitrógeno del suelo, como a la adición de fertilizantes orgánicos o inorgánicos en época húmeda. Diversos autores admiten que la relación entre la concentración de NO_3^- y el Q es compleja (DIAMOND y COHEN, 2017; HUNSAKER y JONHSON, 2017; BOTTER et al., 2019), de modo que se han encontrado correlaciones positivas o negativas en función de factores hidrológicos, geoquímicos y del uso y manejo del suelo. Además, la concentración de NO_3^- también presentó una débil correlación lineal positiva con el Q ($r=0,110$; $p<0,01$).

En esta cuenca, se observó una tendencia significativa a la disminución de la concentración del NO_3^- a lo largo del tiempo, durante los años estudiados ($r=0,210$; $p<0,01$).

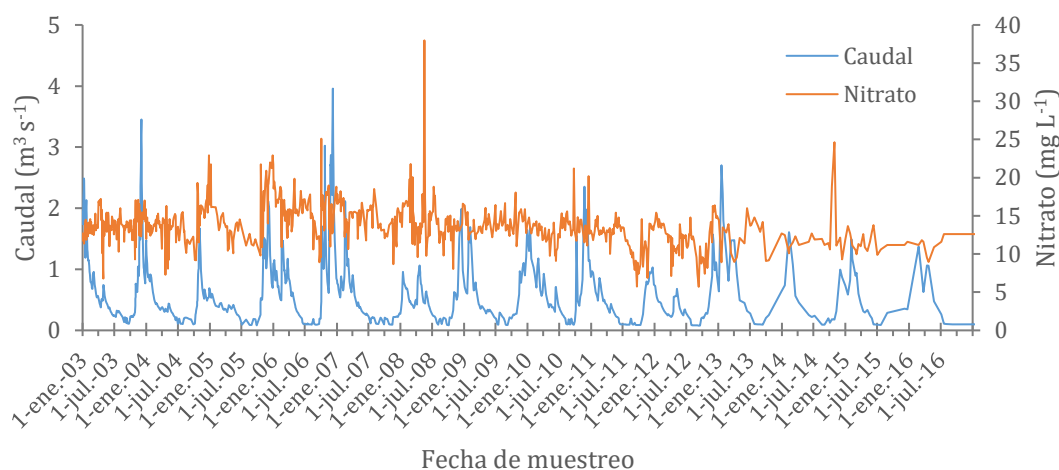


Figura 25: Evolución temporal de la concentración de NO_3^- y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

El suelo es la principal fuente de nitrógeno, y dicho elemento se encuentra fundamentalmente en forma orgánica en ausencia de fertilización. El NO_3^- aparece

en forma transitoria como consecuencia de la nitrificación, que a su vez está afectado por complejas interacciones de factores abióticos y bióticos. Durante la primavera cabe esperar que la producción de NO_3^- sea máxima, pero una proporción notable del NO_3^- producido es utilizado por la planta; el mínimo estival está asociado al déficit hídrico; en otoño las condiciones de humedad y temperatura para la mineralización del nitrógeno orgánico son óptimas, al tiempo que abundan los aportes orgánicos en forma de hojarasca en las áreas forestales y residuos de cosecha en las áreas agrícolas, lo que explica los valores máximos.

En la Figura 26 se observan pérdidas anuales acumuladas de NO_3^- en la cuenca del Río Valiñas que oscilaron entre $42,72 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2015 y $107,41 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2006 (Tabla 9). Estas pérdidas se consideran elevadas al comparárlas con el consumo por la vegetación, dado que la superficie agrícola total es de un 55 % y no se tiene constancia de la aplicación de cantidades elevadas de fertilizantes nitrogenados. Por otro lado, se aprecia una gran variabilidad a escala mensual, estacional y anual, como se describe a continuación.

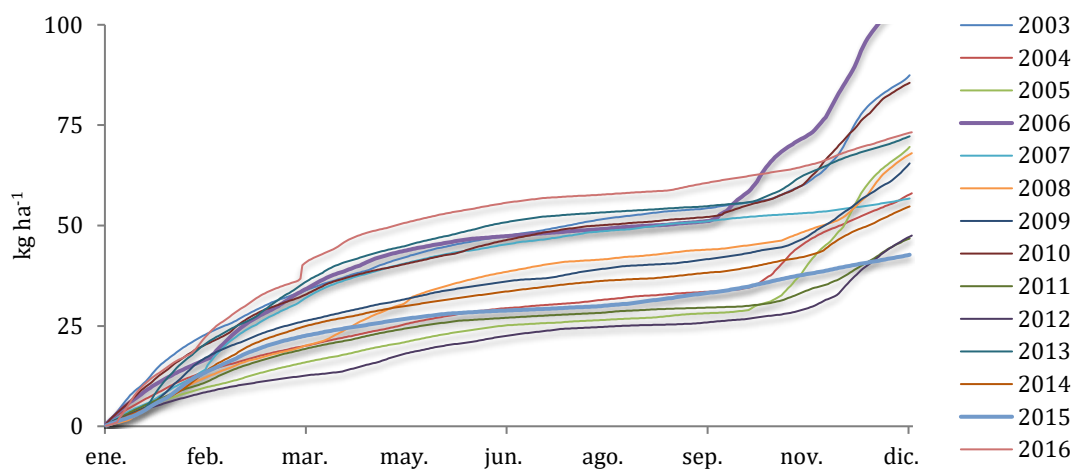


Figura 26: Pérdidas acumuladas de NO_3^- en aguas del Río Valiñas en los años de estudio

A escala mensual, el valor más bajo de pérdida de NO_3^- para todo el período estudiado se detectó en septiembre de 2011 con $0,63 \text{ kg ha}^{-1}$ y el valor más elevado, $23,22 \text{ kg ha}^{-1}$, se observó en diciembre de 2006 (Tabla 8).

Tabla 8: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de NO_3^- en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	17,61	8,43	7,49	5,38	5,40	3,02	2,86	2,56	1,53	2,64	11,84	18,68
2004	10,31	5,58	4,09	3,56	3,58	2,27	1,34	1,73	1,05	5,74	11,08	7,69
2005	7,18	4,37	4,40	3,46	3,36	2,46	1,04	0,83	1,21	3,52	17,37	20,54
2006	12,78	10,64	10,62	7,34	4,21	2,02	1,30	1,23	1,25	15,89	16,90	23,22
2007	9,46	12,50	9,47	6,69	4,30	2,78	2,36	1,84	1,64	1,59	1,44	2,65
2008	7,76	7,48	4,76	7,32	7,16	3,98	2,65	1,34	1,58	2,05	5,99	15,97
2009	10,03	10,52	5,66	3,74	3,57	2,55	2,05	2,03	1,52	2,77	8,73	12,68
2010	15,12	9,26	8,07	6,02	3,76	4,01	3,09	1,47	1,33	4,83	13,59	15,00
2011	8,11	6,07	4,94	3,48	2,98	1,40	0,94	1,00	0,63	1,40	5,96	9,87
2012	6,27	3,81	2,53	2,96	4,30	2,66	1,89	0,77	0,74	1,79	6,68	13,11
2013	13,31	11,38	10,76	7,24	4,21	3,81	2,05	1,07	0,99	3,33	8,39	5,68
2014	7,69	10,11	6,90	3,61	2,86	2,29	2,04	1,21	1,50	2,69	6,00	7,84
2015	8,03	8,63	5,72	2,95	2,42	1,05	0,78	1,35	2,24	3,13	3,25	3,17
2016	15,61	12,92	12,08	7,87	4,20	2,95	1,69	1,04	2,36	2,73	4,64	5,14

Cuando se consideran las pérdidas de NO_3^- por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con un promedio de $50,40 \text{ kg ha}^{-1}$, mientras que los menores, con media de $16,45 \text{ kg ha}^{-1}$, se observaron durante primavera y verano (Tabla 9). En líneas generales, a escala estacional, las mayores pérdidas NO_3^- ocurren durante las dos estaciones con precipitaciones más elevadas. Por término medio los porcentajes de NO_3^- en primavera y verano superaron el 24,60% del total las pérdidas anuales, pudiendo oscilar entre 16,16 % y 35,325 %.

Tabla 9: Variación de las pérdidas de NO_3^- (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	20,75	66,69	87,44
2004	13,54	44,49	58,03
2005	12,37	57,39	69,76
2006	17,36	90,05	107,41
2007	19,61	37,12	56,73
2008	24,03	44,00	68,03
2009	15,46	50,39	65,85
2010	19,68	65,87	85,55
2011	10,43	36,34	46,77
2012	13,32	34,19	47,51
2013	19,37	52,84	72,22
2014	13,52	41,24	54,76
2015	10,79	31,93	42,72
2016	20,11	53,12	73,23
Media	16,45	50,40	66,86

A escala anual las mayores pérdidas acumuladas de NO_3^- se observaron en 2006 y 2003, con valores de $107,41$ y $87,44 \text{ kg ha}^{-1}$, respectivamente, siendo estos

años los que registraron las precipitaciones más elevadas (Tabla 9). A su vez, 2015 y 2011 han sido los años con menores pérdidas, con 42,72 y 46,77 kg ha⁻¹ respectivamente (Tabla 9) y coinciden con los menores valores de precipitación anual (Tabla 5).

En la Figura 27 se muestran los resultados de los 14 años de monitoreo de las pérdidas de NO₃⁻ en la cuenca hidrográfica del Río Valiñas. Se observa que en 6 años se sobrepasó la media (66,9 kg ha⁻¹) a escala anual. A escala anual las pérdidas de NO₃⁻ aumentan significativamente con la precipitación ($r=0,817$; $p<0,01$) y con el caudal ($r=0,876$; $p<0,01$). A escala mensual las pérdidas de NO₃⁻ presentan coeficiente de correlación muy significativos, pero más bajos que a escala anual con la precipitación ($r=0,672$; $p<0,001$) y más elevados con el caudal ($r=0,967$; $p<0,01$).

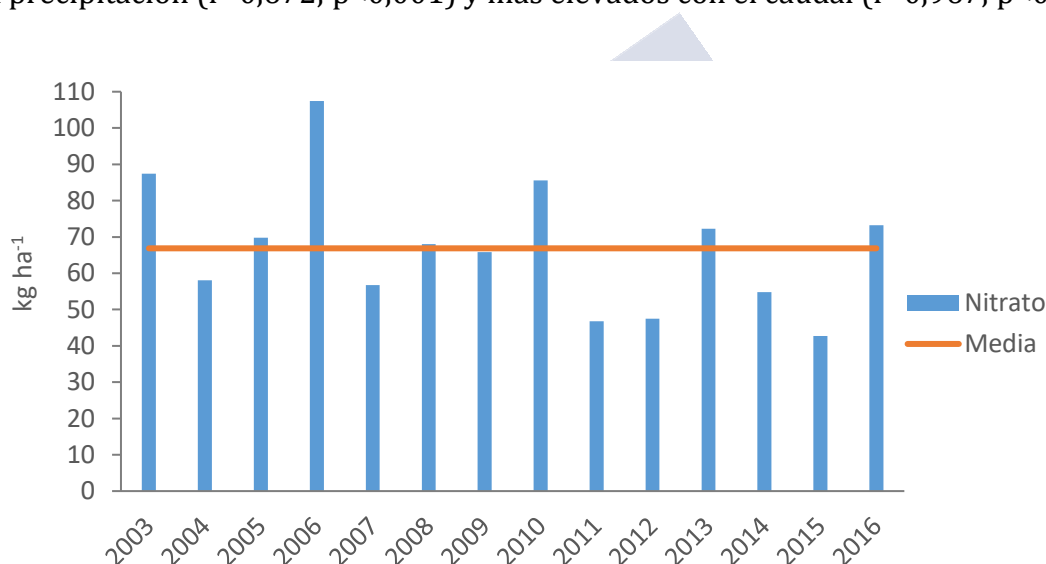


Figura 27: Pérdidas anuales de NO₃⁻ en la cuenca del Río Valiñas durante el período estudiado. La línea horizontal representa el valor medio para los 14 años estudiados.

El NO₃⁻ ha sido reconocido como uno de los contaminantes más comunes en las aguas superficiales y subterráneas de todo el mundo (GÓRSKI et al., 2019). Según ÁLVAREZ-COBELAS et al. (2008), los factores que influyen en la exportación de los NO₃⁻ a las aguas superficiales pueden ser tan variados, como la escorrentía, precipitación, densidad de población, área, uso del suelo, deposición de la atmósfera, fertilizantes, vegetación, presencia de suelos hidromorfos y ocurrencia de fuentes puntuales.

En ríos de la Unión Europea la concentración de NO₃⁻ en aguas superficiales aumentó desde 1960 hasta 1990, de tal modo que durante dicho período en algunos países se duplicó la cantidad de NO₃⁻; sin embargo, entre 1992 y 2012 la

concentración media de NO_3^- ha disminuido $0,03 \text{ mg L}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (EEA, 2015), tenencia que continúa.

En Navarra, CASALÍ et al. (2008) indicaron que una cuenca con 61 % de superficie forestal y 39 % de praderas producía pérdidas de NO_3^- en torno a $12 \text{ kg ha}^{-1}\text{año}^{-1}$, valor muy inferior al reflejado en la presente tesis doctoral.

Según los valores de un muestreo, en ríos de la comunidad de Galicia, el contenido medio de NO_3^- en aguas superficiales de Galicia-Costa oscilaron entre 1 y 4 mg L^{-1} (ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ, 1996; DÍAZ-FIERROS, 2000), cifras inferiores a las medidas en el Río Valiñas.

En tres cuencas del Río Carballas, afluente de Ulla, las concentraciones de NO_3^- en 1993 y 1994 oscilaron entre 0,31 y $54,9 \text{ mg L}^{-1}$ pero las medias fueron muy inferiores las obtenidas en el presente trabajo (VARELA MARTÍNEZ, 2002). En el Río Anllóns durante los años 2001 a 2002, se midieron concentraciones medias de NO_3^- en 11 puntos que oscilaron entre 6,02 y $11,68 \text{ mg L}^{-1}$ y que las concentraciones máximas están asociados a la contaminación de origen urbana (RIAL RIVAS, 2007).

Las pérdidas de NO_3^- observadas en el Río Valiñas también son claramente superiores, aproximadamente el doble, a las encontradas en otras cuencas de Galicia con características similares (RODRÍGUEZ-BLANCO et al., 2015; SERRANO et al., 2015). Esto podría deberse a factores como una mayor área de superficie cultivada, contenido más elevado de materia orgánica o presencia de fuentes puntuales de contaminación.

Las elevadas pérdidas en la cuenca del Río Valiñas no parecen ser reflejo de una mayor influencia antrópica, o una actividad agrícola más intensa. Este puede ser el caso en la cuenca del Río Valiñas, donde los suelos tienen un alto contenido en arena y una capacidad de infiltración relativamente elevada y un alto contenido de materia orgánica (SANDE FOUZ, 2005). La presencia de NO_3^- es común en sistemas fluviales con alta capacidad de infiltración en el suelo (DURAND et al., 2011).

Las mayores pérdidas de NO_3^- se observaron en períodos lluviosos, sugiriendo que la principal fuente de NO_3^- en las aguas superficiales de las cuencas estudiadas está relacionada con la mineralización del nitrógeno en el suelo y el aumento de la actividad microbiana debido a la mayor disponibilidad de agua en la zona no saturada.

En cuencas de la provincia de A Coruña, se puso de manifiesto que los aportes de NO_3^- eran muchos más elevados bajo cultivo en rotación y pradera, y además, aumentan con la actividad ganadera (VARELA MARTÍNEZ, 2012). Estudios de modelación realizados también en la provincia de A Coruña estimaron que el 77 % del NO_3^- detectado en las aguas proviene de tierras agrícolas, especialmente pastizales (RODRÍGUEZ-BLANCO et al., 2013). Por tanto, las posibles medidas para reducir la pérdida de N en cuencas agroforestales deberían centrarse en pastizales, ya que estos fueron los mayores contribuyentes a la exportación de NO_3^- .

La exportación de NO_3^- en la cuenca del Río Valiñas se caracterizó por una alta variabilidad interanual, con los valores más altos durante el invierno, al igual que en otras cuencas agroforestales de la provincia (RODRÍGUEZ-BLANCO et al., 2015). Este comportamiento se puede explicar por el mayor caudal durante los meses de invierno, en combinación con una menor utilización por planta e inmovilización microbiana durante esta época, lo que puede aumentar la cantidad de N disponible para la lixiviación (JUDD et al., 2003; CAMPBELL et al., 2004). Las mayores pérdidas de NO_3^- en invierno indican que este es un período crucial para gestionar el manejo de este nutriente en esta cuenca y en otras similares. Al ser este período el más lluvioso del año, se puso de manifiesto que el efecto de la precipitación sobre las pérdidas de NO_3^- en esta cuenca es de gran relevancia. Esto pone de relieve la necesidad de centrarse en este período para mejorar el conocimiento de los principales mecanismos que controlan la exportación de N (RODRÍGUEZ-BLANCO et al., 2015).

5.1.3.2 Cloruro (Cl⁻)

La concentración media de Cl⁻ en las aguas del Río Valiñas durante los 14 años estudiados se cifró en 22,09 mg L⁻¹; las medias anuales oscilaron entre 20,12 mg L⁻¹ en 2015 y 24,41 mg L⁻¹ en 2008. Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue de 11,70 mg L⁻¹ en 2003 y la máxima de 45,44 mg L⁻¹ en 2008, ambos períodos lluviosos. El coeficiente de variación (CV) ha sido de 14 % en promedio (Tabla 10). Con excepción de 2008, en todos los demás años las concentraciones de Cl⁻ presentaron CV inferior al 20 % (Tabla 10).

Tabla 10: Estadística descriptiva de las concentraciones de Cl⁻ (mg L⁻¹) en las aguas del Río Valiñas.

Cl ⁻	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	21,46	20,50	3,59	11,70	30,80	17
2004	113	21,92	21,30	3,08	12,20	30,84	14
2005	56	22,74	22,06	2,96	15,12	30,65	13
2006	115	22,14	21,59	3,71	15,10	32,49	17
2007	83	23,29	22,43	3,88	16,43	32,16	17
2008	90	24,41	23,40	5,51	14,42	45,44	23
2009	60	23,89	23,98	2,07	18,81	31,07	9
2010	63	22,22	21,40	2,40	18,20	28,54	11
2011	70	22,68	22,15	2,54	13,80	28,90	11
2012	70	22,18	22,20	2,14	13,70	28,90	10
2013	22	21,70	21,00	3,32	15,40	28,80	15
2014	20	20,38	19,95	2,24	16,35	24,40	11
2015	19	20,12	19,80	2,09	17,30	24,00	10
2016	10	20,17	19,30	2,93	17,00	25,10	15
Media	70	22,09	21,50	3,03	15,40	30,15	14

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 28 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Cl⁻ en las aguas superficiales del Río Valiñas, que pone de manifiesto una oscilación estacional; en general, los valores más elevados de Cl⁻ se registran con caudales bajos y los más bajos corresponden a caudales altos. Se observa además que, las concentraciones mínimas de Cl⁻ se registran en general en los meses finales de invierno o comienzo de primavera. Las concentraciones máximas de Cl⁻ se observa, en general, a finales de verano o comienzos de otoño. Los dos picos de concentraciones de Cl⁻ que superan los 40 mg L⁻¹ se registraron a finales de agosto y en octubre de 2008.

La concentración de Cl⁻ y el caudal (Q) presentaron una relación potencial negativa, de acuerdo a lo siguiente $[Cl^-] = 20,38 \cdot Q^{-0,10}$ ($r = 0,607$; $p < 0,01$). Este resultado pone de manifiesto un efecto de dilución de los cloruros que alcanzan el suelo por deposición atmosférica húmeda o seca durante la estación húmeda y concuerdan con los encontrados por otros autores (HUNSAKER y JONHSON, 2017;

BOTTER et al., 2019). Además, los resultados de la bibliografía sugieren una estacionalidad de la deposición atmosférica en fase con la concentración de Cl^- en las aguas superficiales (NEAL y KIRCHNER, 2000; THOMPSON et al., 2011; MOREDA-PIÑEIRO et al., 2014).

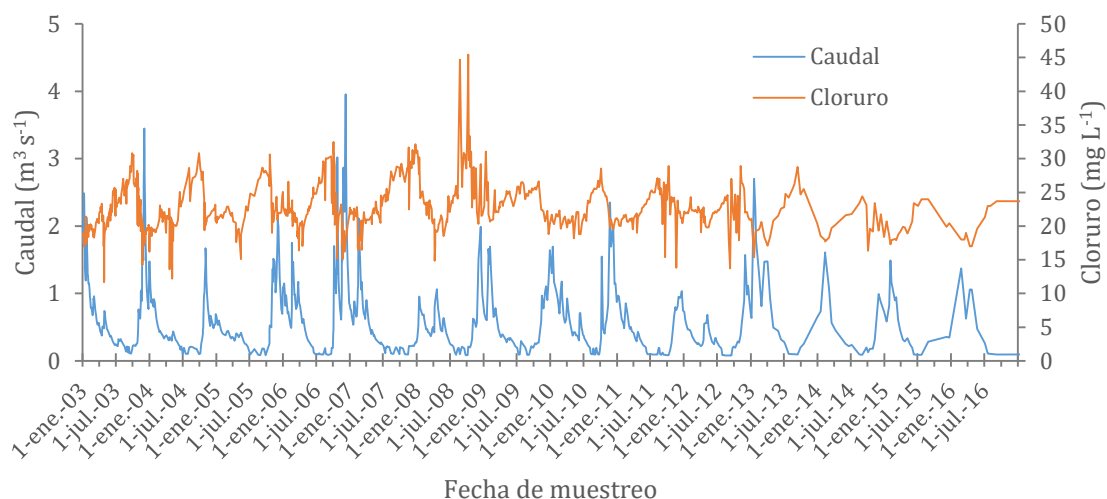


Figura 28: Evolución temporal de la concentración de Cl^- y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

En la Figura 29 se observan que las pérdidas anuales acumuladas de Cl^- en el Río Valiñas oscilaron entre $73,86 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2015 y $142,19 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2006 (Tabla 12). Estas pérdidas se pueden considerar elevadas y presentan una gran variabilidad a escala mensual, estacional y anual, como se describe a continuación. Conviene resaltar en primer lugar que las pérdidas anuales de Cl^- son más elevados que los de NO_3^- y, en segundo lugar, que se aprecia un notable paralelismo en cuanto a la distribución estacional de las pérdidas de estos dos aniones durante todos los años estudiados. Aunque las mayores pérdidas de Cl^- ocurren en la estación invernal, las curvas acumuladas distan de ser planas durante los meses más secos.

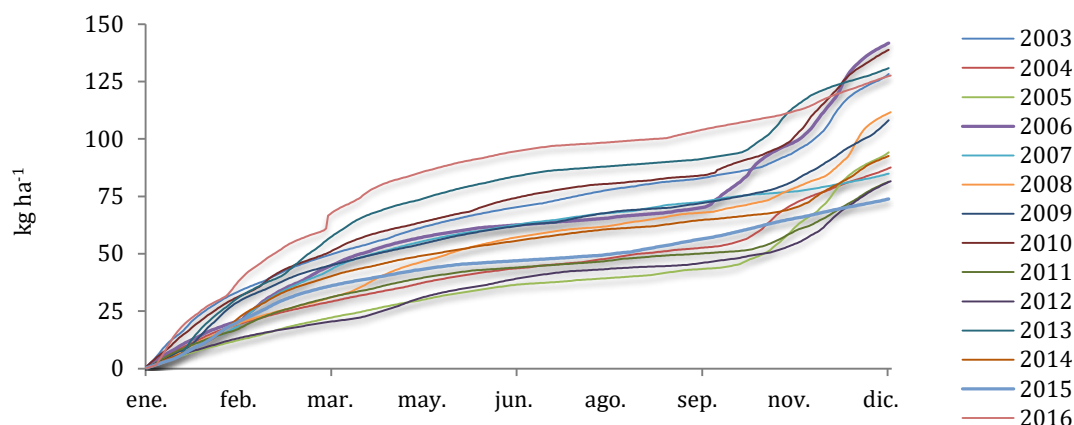


Figura 29: Pérdidas acumuladas de Cl^- en aguas del Río Valiñas en los años de estudio

A escala mensual, el valor más bajo de pérdida de Cl^- para todo el período estudiado se detectó en agosto de 2012 con $1,65 \text{ kg ha}^{-1}$ y el valor más elevado, $29,02 \text{ kg ha}^{-1}$, se observó en diciembre de 2006 (Tabla 11).

Tabla 11: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Cl^- en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	25,97	12,35	10,96	7,56	7,94	5,25	5,08	4,64	3,07	5,45	16,36	23,62
2004	14,52	8,27	6,27	5,36	5,51	3,71	2,55	3,92	2,55	10,08	14,82	10,02
2005	9,00	6,49	6,67	5,41	5,12	3,94	2,10	1,85	2,99	6,76	21,84	22,23
2006	16,02	14,29	14,43	9,54	5,69	2,90	2,06	2,49	3,09	21,89	20,75	29,02
2007	12,31	16,95	13,25	9,21	6,38	4,32	3,68	3,05	3,45	3,51	3,14	5,60
2008	13,30	10,29	7,27	11,26	8,69	6,26	3,89	3,36	3,59	5,27	11,20	27,23
2009	17,75	17,05	10,11	6,53	6,12	4,45	3,76	3,54	2,84	5,19	12,85	18,49
2010	23,16	14,46	12,84	10,00	6,43	7,23	4,95	2,56	2,47	9,36	22,81	22,53
2011	12,92	9,80	8,03	5,89	4,88	2,41	1,90	2,52	1,77	3,42	12,28	15,55
2012	9,52	6,31	4,56	5,95	7,80	4,93	3,55	1,65	1,81	4,16	12,98	18,35
2013	20,17	16,97	19,22	13,69	7,57	5,92	3,53	2,00	2,21	9,25	21,18	9,12
2014	11,77	17,03	11,07	6,47	5,05	4,07	3,74	2,40	3,09	2,68	10,14	15,05
2015	12,05	13,82	9,89	5,02	4,23	1,88	1,78	2,93	4,79	6,11	5,78	5,59
2016	27,25	20,76	19,25	14,33	7,65	5,37	3,10	1,91	4,44	5,14	8,72	9,68

En el Río Valiñas, cuando se consideran las pérdidas de Cl^- por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con un promedio de $77,8 \text{ kg ha}^{-1}$, mientras que los menores, con media de $28,2 \text{ kg ha}^{-1}$, corresponden durante primavera y verano (Tabla 12). En líneas generales, a escala estacional, las mayores pérdidas de Cl^- coinciden con las precipitaciones más elevadas. Por término medio las pérdidas de Cl^- en los seis meses más secos suponen el 26,59 % del total anual, pudiendo oscilar entre 18,13 % y 35,46 %, según los años.

A escala anual las mayores pérdidas acumuladas de Cl^- se observaron en 2006 y 2010, con valores de 142,2 y 138,8 kg ha^{-1} , respectivamente (Tabla 12); siendo estos años los que registraron las precipitaciones más elevadas (Tabla 5). A su vez, 2015 y 2011 han sido los años con menores pérdidas, 73,9 y 81,4 kg ha^{-1} respectivamente (Tabla 12) y coinciden con los menores valores de precipitación anual (Tabla 5).

Tabla 12: Variación de las pérdidas de Cl^- (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	33,55	94,71	128,26
2004	23,60	63,97	87,57
2005	21,41	72,99	94,40
2006	25,78	116,42	142,19
2007	30,09	54,76	84,85
2008	37,07	74,57	111,64
2009	27,25	81,43	108,69
2010	33,64	105,16	138,80
2011	19,36	62,01	81,37
2012	25,69	55,88	81,56
2013	34,92	95,92	130,83
2014	24,82	67,75	92,57
2015	20,62	53,23	73,86
2016	36,80	90,80	127,60
Media	28,19	77,83	106,01

En la Figura 30 se muestran los resultados de los 14 años de monitoreo de las pérdidas de Cl^- en la cuenca hidrográfica del Río Valiñas. A escala anual, se observa que en 7 años se sobrepasó la media de 106 kg ha^{-1} . A esta misma escala, se observó una correlación muy significativa entre la las pérdidas de Cl^- y la precipitación ($r=0,939$; $p<0,01$) y también con el caudal ($r=0,975$; $p<0,01$). A escala mensual presentó correlaciones significativas entre la precipitación y las pérdidas de Cl^- ($r=0,725$; $p<0,01$) y muy significativa con el caudal ($r=0,988$; $p<0,01$).

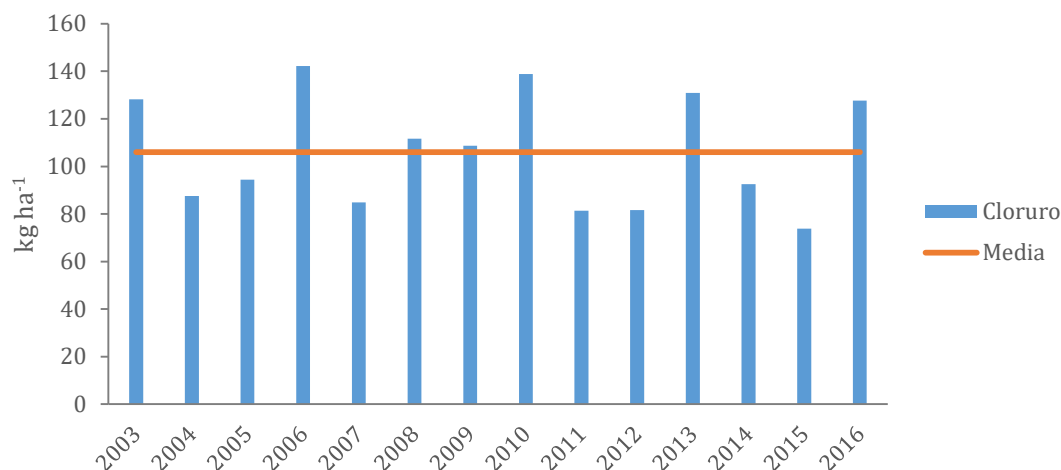


Figura 30: Pérdidas anuales de Cl^- en la cuenca del Río Valiñas durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 14 años estudiados.

Tras una sola campaña de muestreo, las concentraciones de Cl^- en las aguas superficiales son muy variables tanto en el espacio como en el tiempo y están correlacionadas con las de la precipitación y la niebla (NEAL y KIRCHNER, 2000). La proximidad al litoral es uno de los factores que más influyen en el contenido en Cl^- y Na^+ de la lluvia, la niebla y las masas de agua (WILKINSON et al 1997). En general, la concentración media de Cl^- en el agua superficial es más elevada que la de la lluvia, superior a la de la niebla, esto es debido a que los aerosoles masivos espesan la niebla con relación a la lluvia (NEAL y KIRCHNER, 2000).

En Galicia la relación entre la distancia a la costa y la concentración de Cl^- ha sido puesta de manifiesto por GARCÍA PAZ et al., 1977; estos autores en una campaña efectuada en abril de 1976 encontraron concentraciones máximas de Cl^- de 79 y 42 mg L^{-1} en arroyos próximos a la costas y de solo 12 mg L^{-1} en el interior. ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ (1996), encuentran un promedio de Cl^- en aguas superficiales de cuencas de Galicia-Costa que oscila entre 10 y 40 mg L^{-1} , estando por debajo de los 20 mg L^{-1} en la mayoría de los ríos.

VARELA MARTÍNEZ (2002), tras varias campañas efectuadas entre 1993 y 1994 en tres cuencas agrícolas obtuvo valores de Cl^- comprendidas entre 3,50 y 70,69 mg L^{-1} . RIAL RIVAS (2007) en el Río Anllóns midió concentraciones de Cl^- que oscilaron entre 8,57 y 78,42 mg L^{-1} , observando una tendencia clara al aumento de los mismos conforme el punto de muestreo está más próximo a la desembocadura.

El Cl^- del suelo procede principalmente de la lluvia y la niebla, especialmente en una zona tan próxima a la costa como es esta cuenca, por tanto, la disminución de

la concentración de este ion en las aguas superficiales durante los meses de otoño e invierno podría ser debido al incremento en el volumen de precipitaciones que se registra durante este período del año y que tiene un efecto de dilución. Por el contrario, las concentraciones, elevadas de Cl^- medidas en la estación seca están relacionada con la evaporación y la transpiración, que provocan un aumento relativo del Cl^- en el suelo.

En general, se admite que la oscilación entre máximos estivales y mínimos invernales de Cl^- es más amplia en el agua de lluvia y en la niebla que en las aguas superficiales (NEAL y KIRCHNER, 2000). Algunos datos de la concentración de Cl^- en la precipitación medidos en las proximidades de A Coruña, confirman estos resultados (MOREDA-PIÑEIRO et al., 2014)



5.1.3.3 Sulfato (SO_4^{2-})

La concentración media de SO_4^{2-} en aguas del Río Valiñas para los 14 años estudiados se cifró en $12,17 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que las medias anuales oscilaron entre $10,04 \text{ mg L}^{-1}$ en 2016 y $13,49 \text{ mg L}^{-1}$ en 2005. Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue $7,60 \text{ mg L}^{-1}$ en 2003, durante una estación muy lluviosa y la máxima de $27,83 \text{ mg L}^{-1}$ se observó en 2005 durante un período seco. El coeficiente de variación (CV) ha sido de 17 % en promedio (Tabla 13), inferiores al observado para NO_3^- y Cl^- .

Tabla 13: Estadística descriptiva de las concentraciones de SO_4^{2-} (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.

SO_4^{2-}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	11,56	10,90	2,22	7,60	20,40	19
2004	113	12,24	11,30	2,70	8,60	23,65	22
2005	56	13,49	12,61	3,81	9,18	27,83	28
2006	115	12,76	11,96	2,67	9,62	26,68	21
2007	83	12,43	11,70	2,07	8,65	17,14	17
2008	90	12,74	12,83	1,95	9,10	16,81	15
2009	60	11,77	11,48	1,33	10,20	16,26	11
2010	63	11,66	10,84	2,52	9,60	26,46	21
2011	70	12,70	12,30	2,37	8,52	24,30	18
2012	70	12,51	12,10	1,87	8,00	21,60	15
2013	22	12,27	11,80	2,07	8,18	18,40	16
2014	20	11,45	11,04	1,02	10,20	14,08	9
2015	19	12,74	11,90	2,07	10,90	19,20	16
2016	10	10,04	9,67	1,04	9,05	12,00	10
Media	70	12,17	11,60	2,12	9,10	20,34	17

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 31 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de SO_4^{2-} en las aguas superficiales, se observa una clara oscilación estacional que presenta cierto paralelismo, pero también diferencias con la observada en el Cl^- . En general, los picos máximos de Cl^- y SO_4^{2-} no coinciden estando desacoplado de modo que los segundos son posteriores a los primeros. De este modo, las concentraciones mínimas de SO_4^{2-} tienden a ocurrir hacia finales de invierno o en primavera. A su vez, las concentraciones más elevadas de SO_4^{2-} están asociadas a la rehumectación otoñal, al igual que en el Cl^- , y se puede apreciar un cierto desfase entre ambos aniones. En general, los picos más elevados de SO_4^{2-} ocurren con más frecuencia en octubre pero también se observaron en noviembre y diciembre; por ejemplo, en el año 2005 se registraron concentraciones superiores a 27 mg L^{-1} tanto a finales de octubre como en la primera quincena de diciembre.

La relación de potencia negativa entre concentración de SO_4^{2-} y caudal (Q), que se presenta en la Figura II-3 del Anexo II, viene dada por la ecuación siguiente: $[\text{SO}_4^{2-}] = 11,41 \cdot Q^{-0,06}$ ($r=0,350$; $p<0,01$). En consecuencia, se aprecia una tendencia al aumento de la concentración de SO_4^{2-} durante la estación seca y a su dilución con caudales elevados. En el Río Valiñas, no obstante, la disminución de SO_4^{2-} en función del Q es menos acusada que la del Cl^- , como se pone de manifiesto al comparar los exponentes, b, en la relación de potencia entre concentración y Q; en efecto, se obtiene un valor inferior ($b=-0,06$) para el SO_4^{2-} que para el Cl^- ($b=-0,10$). Este resultado sugiere que la concentración de SO_4^{2-} puede depender también del efecto de fenómenos estacionales de oxidación de sulfuros y reducción de sulfatos, asociados a procesos biológicos, y no solo de mecanismos de concentración/dilución.

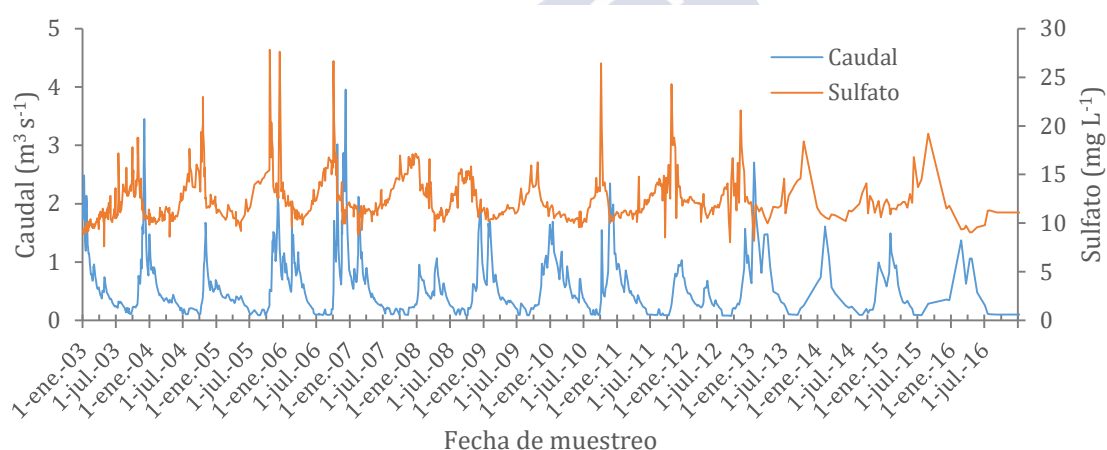


Figura 31: Evolución temporal de la concentración de SO_4^{2-} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

En la Figura 32 se observan las pérdidas anuales de SO_4^{2-} en la cuenca del Río Valiñas, que oscilaron entre $45,83 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2007 y $82,86 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2006 (Tabla 15). Por tanto, en el año 2006 se registraron las mayores pérdidas de NO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} . Las pérdidas de SO_4^{2-} se consideran elevadas y presentan una gran variabilidad a escala mensual, estacional y anual, igual que lo de NO_3^- y Cl^- y también como se describe a continuación.

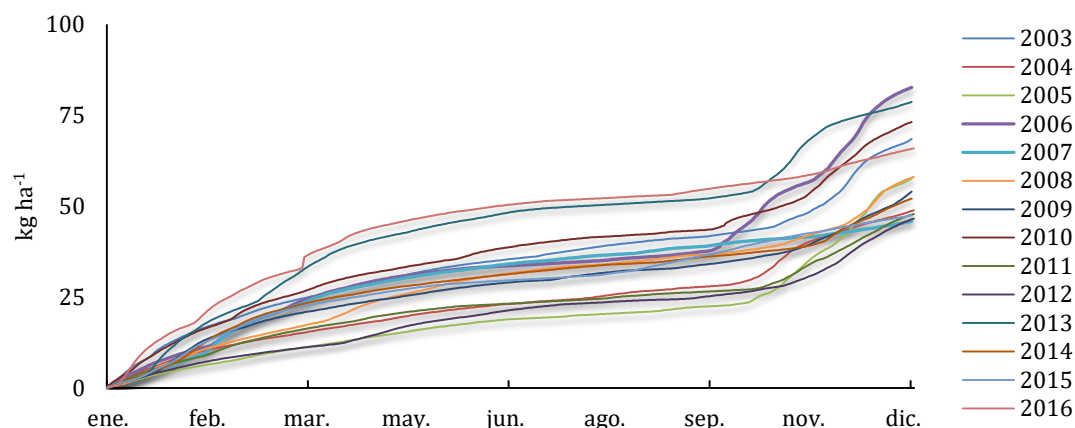


Figura 32: Pérdidas acumuladas de SO_4^{2-} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

A escala mensual, el valor más bajo de pérdida de SO_4^{2-} para todo el período estudiado se detectó en agosto de 2012 con $0,94 \text{ kg ha}^{-1}$ y el valor más elevado, $17,20 \text{ kg ha}^{-1}$, se observó en diciembre de 2006 (Tabla 14).

Tabla 14: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de SO_4^{2-} en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	13,01	6,22	5,47	3,86	4,29	2,45	2,57	2,38	1,52	2,95	10,17	13,60
2004	7,92	4,25	3,18	2,84	2,95	1,92	1,36	2,21	1,34	6,95	8,41	5,54
2005	4,73	3,13	3,43	2,85	2,76	2,03	1,10	0,99	1,55	4,93	14,10	16,14
2006	8,81	7,66	7,91	5,03	2,86	1,46	1,06	1,34	1,74	15,27	12,50	17,20
2007	6,54	9,64	7,34	4,94	3,20	2,31	1,82	1,51	1,76	1,93	1,78	3,06
2008	7,39	5,79	4,16	6,24	4,63	3,27	2,07	1,48	1,79	2,44	5,75	13,05
2009	7,79	8,44	4,71	3,06	2,85	2,13	1,79	1,74	1,62	2,89	6,97	10,33
2010	12,45	7,43	6,71	5,01	3,21	3,76	2,39	1,27	1,30	6,04	11,86	11,74
2011	6,82	5,13	4,24	3,18	2,51	1,25	0,99	1,37	1,01	2,63	9,18	9,32
2012	5,28	3,46	2,46	3,29	4,20	2,59	1,89	0,94	1,15	2,61	8,23	10,45
2013	11,69	9,91	11,14	7,90	4,17	3,28	1,81	1,06	1,18	6,53	14,82	5,19
2014	6,92	10,07	6,20	3,44	2,53	2,04	1,92	1,24	1,80	1,74	5,79	8,39
2015	7,53	8,80	6,26	3,09	2,65	1,22	1,07	2,23	3,84	4,23	3,34	3,23
2016	15,64	10,78	9,96	7,61	3,82	2,53	1,48	0,95	2,08	2,41	4,08	4,53

Cuando se consideran las pérdidas de SO_4^{2-} por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, $44,2 \text{ kg ha}^{-1}$ en promedio, mientras que los menores, con una media de $14,9 \text{ kg ha}^{-1}$, corresponden durante primavera y verano (Tabla 15).

Tabla 15: Variación de las pérdidas de SO_4^{2-} (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	17,06	51,42	68,49
2004	12,63	36,24	48,86
2005	11,27	46,47	57,73
2006	13,50	69,36	82,86
2007	15,55	30,29	45,83
2008	19,48	38,57	58,05
2009	13,19	41,13	54,31
2010	16,94	56,22	73,16
2011	10,32	37,32	47,64
2012	14,07	32,49	46,56
2013	19,40	59,28	78,68
2014	12,96	39,10	52,07
2015	14,10	33,39	47,49
2016	18,47	47,40	65,87
Media	14,92	44,19	59,11

En líneas generales, a escala estacional, las mayores pérdidas de SO_4^{2-} coinciden con las precipitaciones más elevadas, en paralelo con lo observado para NO_3^- y Cl^- . Durante los seis meses más secos, las pérdidas de SO_4^{2-} tienen un valor medio del 25,2 % sobre el total anual. Este porcentaje es del mismo orden de magnitud que lo observado para NO_3^- y Cl^- , de modo que las diferencias entre los tres aniones son próximos al 2 %.

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de SO_4^{2-} se observaron en 2006 y 2013, con valores de 82,9 y 78,7 kg ha^{-1} , respectivamente (Tabla 15); siendo estos años los que registraron las precipitaciones más elevadas (Tabla 5). A su vez, 2007 y 2012 han sido los años con menores pérdidas, 45,8 y 46,6 kg ha^{-1} , respectivamente (Tabla 15) y coinciden con los menores valores de precipitación anual (Tabla 5).

En la Figura 33 se muestran los resultados de los 14 años de monitoreo de las pérdidas de SO_4^{2-} en la cuenca hidrográfica del Río Valiñas. Se observa que en 5 años se sobrepasó la media (59,1 kg ha^{-1}) a escala anual. En esta escala las pérdidas de SO_4^{2-} aumentan significativamente con la precipitación ($r=0,865$; $p<0,01$) y con el caudal ($r=0,949$; $p<0,01$). A escala mensual las pérdidas de SO_4^{2-} presentan coeficientes de correlación muy significativos, pero más bajos que a escala anual con la precipitación ($r=0,750$; $p<0,001$) y más elevados con el caudal ($r=0,968$; $p<0,01$).

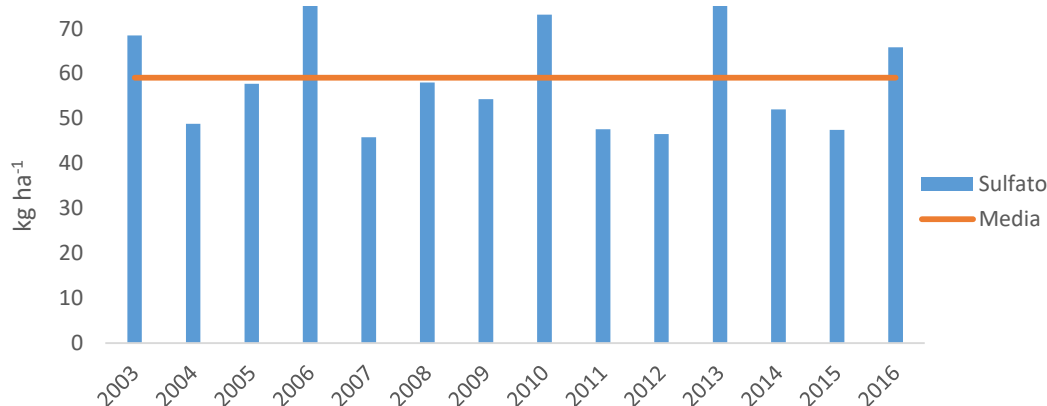


Figura 33: Pérdidas anuales de SO_4^{2-} en la cuenca del Río Valiñas durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 14 años estudiados.

En lo que se refiere a las cuencas que desembocan en la costa de Galicia, las concentraciones de SO_4^{2-} medidas durante una campaña en 1993 fueron inferiores a 10 mg L^{-1} excepto en tres localidades, entre ellas una que drena los vertidos de la central térmica de Puentes de García Rodríguez (ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ, 1996). Por lo tanto, las medidas presentes en este estudio pueden considerarse elevadas.

VARELA MARTÍNEZ (2002), obtuvo valores medios de SO_4^{2-} inferiores a $2,6 \text{ mg L}^{-1}$ en medidas tomadas durante dos años en tres puntos del Río Carballas. Esta autora no observó variaciones estacionales para este anión, al contrario de lo observado en el Río Valiñas.

MAYER et al. (2010), entre el período de 1992 y 2004, determinaron en el Río Sleepers (USA) concentraciones de SO_4^{2-} que oscilaron entre $6,2$ y $12,9 \text{ mg L}^{-1}$; excepto durante el período de rehumectación en que se observó ascenso brusco de la concentración de SO_4^{2-} hasta $24,0 \text{ mg L}^{-1}$. Por tanto, en general, las concentraciones medidas por estos autores son inferiores a las de la cuenca del Río Valiñas, si bien durante un determinado muestreo se alcanzó una cifra del mismo orden de magnitud que los máximos medidos en este río.

Un estudio realizado en 17 cuencas de diversos países del centro y norte de la Unión Europea, en el período de 1990 a 2012 puso de manifiesto una gran variabilidad de las pérdidas anuales de sulfato (VUORENMAA et al., 2017). Las mayores cifras ascendieron a $61,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ las cuales correspondían a una cuenca $0,27 \text{ Km}^2$, con 100 % de área forestal, localizada en Checoslovaquia, con precipitaciones medias anuales de 1006 mm. En el mismo período, las pérdidas de

sulfato fueron solamente de $5,3 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, en una cuenca de $4,64 \text{ Km}^2$ con 55 % de área forestal localizada en Finlandia, con precipitaciones medias anuales 632 mm.

Por lo tanto, los datos de sulfato ponen de manifiesto la elevada magnitud de las pérdidas en el Río Valiñas. Por otro lado, numerosos estudios realizados en la Unión Europea, Canadá y los Estados Unidos muestran la relación entre la deposición atmosférica y lixiviación de sulfato, de modo que las pérdidas de este anión son más elevadas en cuencas localizadas en regiones con elevados índices de contaminación atmosférica (PRECHTEL et al., 2001; WATMOUGH et al. 2005; VUORENMAA et al., 2017). Además de dichos estudios, para analizar las exportaciones de sulfato a escala de cuenca es necesario tener en cuenta que:

- ✓ Las emisiones y por tanto las deposiciones de compuestos con azufre, en Europa y Norte América han disminuido drásticamente desde la década de 1980. Así, en Europa se estima que las emisiones de sulfato entre 1990 y 2011 se redujeron en un 71 %.
- ✓ No obstante, tras la disminución en la deposición de sulfato se observan pérdidas netas de este anión por lixiviación. Esto se explica asumiendo que el suelo habría acumulado reservas de sulfato más o menos importantes durante el período de contaminación más intensa, dependiendo de la profundidad y otros factores. El sulfato retenido en el suelo sería movilizado tras la reducción de la deposición atmosférica.
- ✓ En cuencas en donde los aportes de SO_4^{2-} de origen marino son importantes la dinámica de sulfato está menos afectada por la deposición atmosférica.
- ✓ En cuencas con suelos hidromorfos los fenómenos de oxidación de y reducción pueden contribuir a ampliar la oscilación estacional de las concentraciones de sulfato. De este modo, durante periodos estivales muy secos puede ocurrir la liberación de sulfato por oxidación de compuestos de azufre previamente reducidos por exceso de agua. A su vez, las formas oxidadas en verano pueden ser lixiviadas durante el siguiente periodo de rehúmedación lo que contribuye a aumentar la concentración de sulfato.

Tanto la variación estacional de las concentraciones como las elevadas pérdidas de sulfato medidas en el cierre de la cuenca de Río Valiñas parecen estar relacionadas con aportes de sulfato por deposición de aerosoles de origen marino. Este supuesto viene apoyado por las menores concentraciones y pérdidas de sulfato registradas en la microcuenca O Abelar (véase página 185). La variación estacional de las concentraciones de este anión sugieren que el sulfato que se deposita en el suelo no es lixiviado inmediatamente, si no que sufre procesos de reducción en la época húmeda y oxidación en la época seca en las zonas más hidromorfas de la cuenca. Por lo tanto, conforme avanza la época seca, el SO_4^{2-} se va acumulando en el suelo, que explica las concentraciones elevadas al final del verano o comienzos del invierno y posteriormente al aumentar la humedad del suelo parte del azufre se reduce e inmoviliza en el suelo.



5.1.3.4 Sodio (Na⁺)

La concentración media de Na⁺ en aguas superficiales del Río Valiñas se cifró en 16,33 mg L⁻¹ para los 14 años estudiados, oscilando entre 15,03 mg L⁻¹ en 2014 y 18,35 mg L⁻¹ en 2008 (Tabla 16). Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue de 8,90 mg L⁻¹ y la máxima alcanzó 27,20 mg L⁻¹ ambos en 2004.

El coeficiente de variación medio se cifró en 15 % fluctuando entre 10 % y 20 % durante los 14 años estudiados (Tabla 16). La oscilación de la concentración de Na⁺ en esta cuenca es del mismo orden de magnitud que la del Cl⁻, que presenta un valor medio de 14 %.

Tabla 16: Estadística descriptiva de las concentraciones de Na⁺ (mg L⁻¹) en las aguas del Río Valiñas.

Na ⁺	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	15,51	14,90	2,79	9,70	24,60	18
2004	113	16,17	16,00	2,60	8,90	27,20	16
2005	56	16,83	16,50	2,95	11,30	22,40	17
2006	115	15,50	14,70	2,67	11,10	22,80	17
2007	83	17,06	16,40	3,15	10,80	25,90	18
2008	90	18,35	18,60	2,51	12,20	24,00	14
2009	60	17,18	16,95	1,79	13,40	21,40	10
2010	63	16,50	15,90	2,03	13,10	20,70	12
2011	70	17,80	17,05	2,55	10,50	23,20	14
2012	70	16,84	16,95	1,92	12,40	22,00	11
2013	22	15,18	14,35	3,16	9,71	21,20	20
2014	20	15,03	14,55	2,07	12,00	19,40	14
2015	19	15,50	15,00	1,67	13,30	19,50	10
2016	10	15,11	14,25	2,40	12,48	19,19	15
Media	70	16,33	15,86	2,45	11,49	22,39	15

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 34 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Na⁺ en las aguas superficiales del Río Valiñas, que pone de manifiesto un comportamiento estacional. Se observa que las concentraciones mínimas de Na⁺ se registran en los meses finales de invierno o comienzo de primavera y están asociados a caudales elevados. Las concentraciones máximas de Na⁺ se observan a finales de verano y comienzos de otoño y están asociadas a caudales bajos, propios del periodo de estiaje.

La concentración de sodio (Na^+) y el caudal (Q) presentaron la siguiente relación de potencia negativa: $[\text{Na}^+] = 14,73 \cdot Q^{-0,12}$ ($r=0,667$; $p<0,01$), como se aprecia en la Figura II-4 del Anexo II. Las elevadas concentraciones de Na^+ en el Río Valiñas, al igual que las de Cl^- y SO_4^{2-} , son, en buena parte, de origen atmosférico, siendo de menor importancia la contribución del sodio geogénico originado por hidrólisis. En consecuencia, se obtuvo un exponente b en la relación de potencia entre concentración (C) y Q relativamente próximo para Na^+ ($b=-0,12$) y Cl^- ($b=0,10$); los coeficientes de correlación de la relación potencial entre C y Q son superiores a 0,60 tanto para el Cl^- como para el Na^+ . Estos resultados concuerdan con los obtenidos en otros estudios (HUNSAKER y JONHSON, 2017; MOATAR et al., 2017; BOTTER et al., 2019), en los que también se observa claramente la concentración del Na^+ en la estación seca y la dilución del mismo en la estación húmeda. Además, se aprecia una relación lineal negativa muy significativa entre Q y C ($r=0,577$; $p<0,01$).

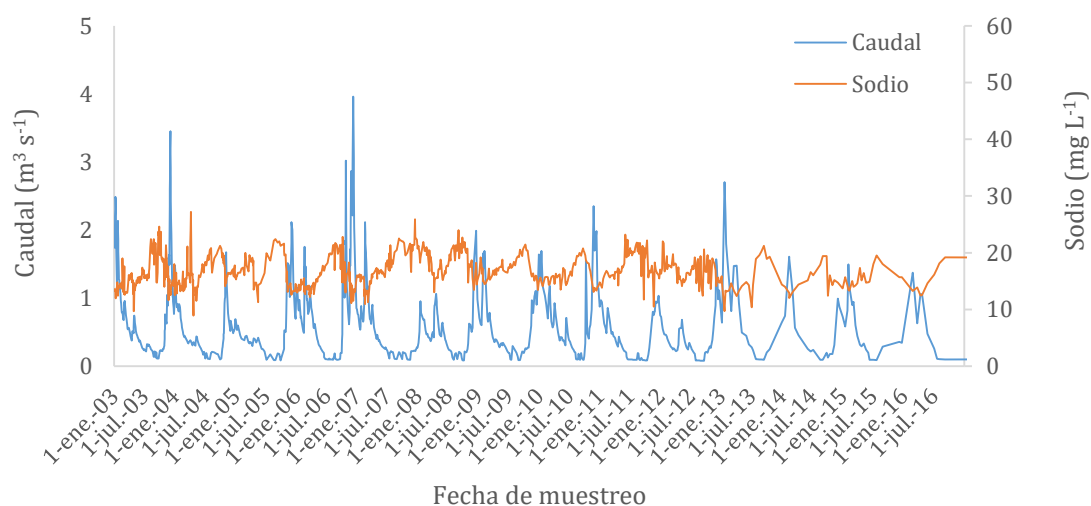


Figura 34: Evolución temporal de la concentración de Na^+ y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

En general, se mantiene un paralelismo notable entre la evolución temporal de las concentraciones de Cl^- y Na^+ durante los 14 años estudiados, no obstante la relación $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ no es constante, sino que fluctúa entre 0,45 y 1,27, presentando un valor medio de 0,74. La relación entre Na^+ y Cl^- en el agua de mar asciende a 0,857 (WILKINSON et al. 1997) y se puede admitir que se mantiene prácticamente invariable en el agua de lluvia y en la niebla. Por tanto se puede admitir que por término medio la concentración de Na^+ en las aguas de drenaje de la cuenca del Río

Valiñas disminuye con respecto a los aportes por lluvia y niebla como consecuencia de la absorción de Na^+ por intercambio catiónico.

Teniendo en cuenta eventos individuales cabe esperar que cuando la concentración de Na^+ en la solución del suelo sea elevada se produzca adsorción de este elemento, disminuyendo la relación Na^+/Cl^- ; por el contrario, si la concentración de Na^+ en la solución del suelo es baja, este elemento puede ser liberado del complejo de cambio, aumentando la relación Na^+/Cl^- . También hay que considerar posibles aportes de Na^+ y Cl^- asociadas a la fertilización orgánica e inorgánica e incluso al vertido de sales para proteger la red vial de las heladas.

En la Figura 35 y la Tabla 17 se observa que las pérdidas acumulativas de Na^+ se incrementan a partir de octubre o noviembre y se moderan, en general, a partir de marzo o abril. Entre los meses de mayo y septiembre las pérdidas de Na^+ son menores, coincidiendo con el período de menores precipitaciones.

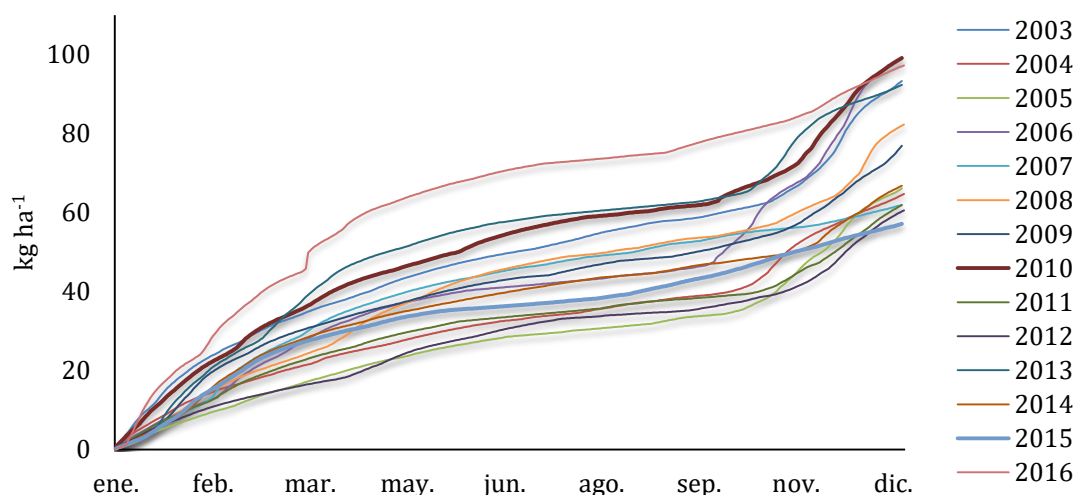


Figura 35: Pérdidas acumuladas de Na^+ en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

La menor pérdida de Na^+ en el Río Valiñas se observó en el mes de agosto de 2012 con $1,16 \text{ kg ha}^{-1}$ y la mayor pérdida con $20,9 \text{ kg ha}^{-1}$ en enero de 2016 (Tabla 17). En los meses de julio, agosto y septiembre las pérdidas de Na^+ oscilan entre 1 y 4 kg ha^{-1} de modo que las curvas acumulativas presentan una pendiente poco acusada, pero no son totalmente planas.

Tabla 17: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Na^+ en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	18,49	8,91	7,54	5,42	5,65	3,58	3,40	3,77	2,22	3,82	12,88	17,66
2004	11,18	5,80	4,72	4,29	3,91	2,77	1,86	2,75	1,82	7,10	11,02	7,52
2005	6,85	4,96	5,43	4,57	3,80	2,82	1,64	1,49	2,31	4,98	14,03	13,25
2006	9,64	8,85	9,70	6,79	4,08	2,06	1,51	1,80	2,16	16,64	15,44	20,62
2007	8,85	12,03	9,18	7,20	4,77	3,25	2,80	2,24	2,69	2,63	2,22	4,12
2008	9,70	9,00	5,90	9,07	7,23	4,94	3,20	2,18	2,55	3,28	7,54	17,73
2009	11,87	11,70	7,21	4,66	4,33	3,19	2,53	2,69	2,22	4,03	9,04	13,47
2010	16,50	10,45	9,50	7,59	4,85	5,52	3,79	1,97	1,90	6,66	15,16	15,26
2011	9,33	7,52	6,16	4,57	3,82	2,13	1,52	2,03	1,41	2,46	9,07	11,89
2012	7,97	4,97	3,71	4,54	5,74	3,65	2,77	1,16	1,41	3,22	8,74	12,71
2013	13,60	11,68	13,86	9,80	5,18	3,57	2,15	1,54	1,66	7,01	15,88	6,44
2014	8,73	11,96	7,79	4,63	3,65	3,00	2,74	1,85	2,53	2,09	7,26	10,57
2015	9,14	10,77	7,66	4,04	3,40	1,31	1,42	2,23	3,60	4,70	4,56	4,35
2016	20,90	15,28	14,27	10,54	5,69	4,04	2,35	1,57	3,60	4,16	7,06	7,83

Cuando se consideran las pérdidas de Na^+ por períodos estacionales, las mayores cifras se observaron en otoño e invierno, con 56 kg ha^{-1} en promedio, mientras que a la primavera y verano le corresponden 21 kg ha^{-1} (Tabla 18). Por término medio las pérdidas de Na^+ en los seis meses más secos suponen el 27,64 % de total anual, pudiendo oscilar entre 18,5 % y 37 %.

Tabla 18: Variación de las pérdidas de Na^+ (kg ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	24,03	69,31	93,33
2004	17,41	47,34	64,74
2005	16,64	49,51	66,15
2006	18,39	80,89	99,28
2007	22,95	39,02	61,97
2008	29,18	53,15	82,32
2009	19,62	57,32	76,94
2010	25,61	73,55	99,16
2011	15,49	46,43	61,92
2012	19,27	41,31	60,58
2013	23,90	68,46	92,36
2014	18,40	48,40	66,80
2015	16,00	41,17	57,17
2016	27,78	69,51	97,29
Media	21,05	56,10	77,14

A escala anual, las mayores pérdidas de Na^+ se observaron en 2006 y 2010, con $99,3 \text{ kg ha}^{-1}$ y $99,2 \text{ kg ha}^{-1}$, respectivamente. En 2015 se registró la menor pérdida de Na^+ $57,2 \text{ kg ha}^{-1}$ (Tabla 18). El promedio de pérdidas anuales de Na^+ en la cuenca del Río Valiñas se ha superado en 6 años (Figura 36), que coinciden con

los años con mayores precipitaciones registradas (Tabla 5). A escala anual las correlaciones de las pérdidas de Na^+ con la precipitación ($r=0,921$; $p<0,01$) y el caudal ($r=0,976$; $p<0,01$) son muy significativas. A escala mensual, estas correlaciones son inferiores en el caso de la precipitación ($r=0,729$; $p<0,01$) y aumentan para el caudal ($r=0,986$; $p<0,01$).

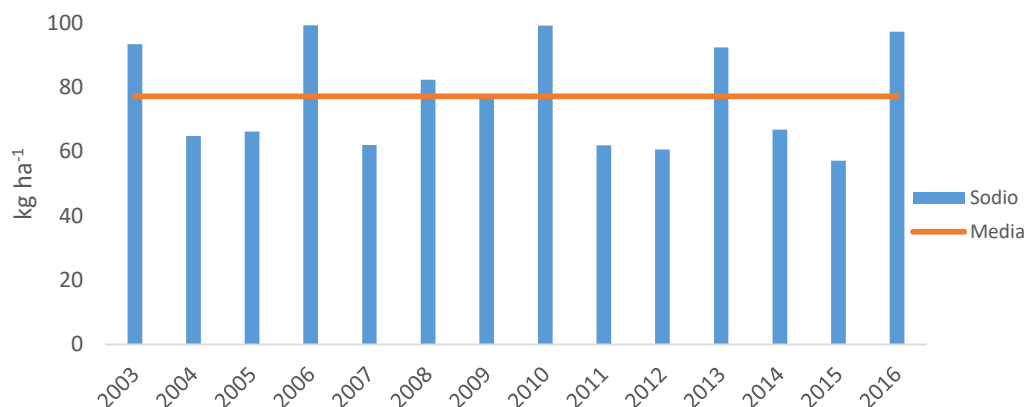


Figura 36: Pérdidas anuales de Na^+ en la cuenca del Río Valiñas durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 14 años estudiados.

GARCÍA PAZ et al. (1977), tras una campaña en cuencas del litoral en el interior encontraron concentraciones de Na^+ comprendidas 6 y 37 mg L^{-1} . MEMBIELA et al., (1991) tras cuatro campaña de medida citan valores comprendidos entre 0,69 y 8,74 mg L^{-1} . En ríos de Galicia, se han detectado concentraciones de Na^+ en el rango de 5,00 a 10,00 mg L^{-1} (ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ, 1996). En tres cuencas del Río Carballas VARELA MARTÍNEZ (2002) midió concentraciones que oscilan entre 4,00 y 13,90 mg L^{-1} . RIAL RIVAS (2007) en el Río Anllóns cita valores comprendidos entre 2,75 y 34,35 mg L^{-1} . Al igual que el Cl^- el Na^+ disminuye desde la costa hacia el interior (GARCÍA PAZ et al., 1977; MEMBIELA et al., 1991). Si bien este efecto se encuentra amortiguado debido al intercambio catiónico en el suelo.

5.1.3.5 Potasio (K⁺)

Las concentraciones medias de K⁺ en las aguas superficiales del Río Valiñas oscilaron entre 2,11 mg L⁻¹ en 2016 y 4,12 mg L⁻¹ en 2008, siendo la media para los 14 años estudiado de 2,57 mg L⁻¹ (Tabla 19). Durante este período, la concentración de K⁺, fluctuó entre un mínimo de 1,13 mg L⁻¹ en 2003 y un máximo de 13,50 mg L⁻¹ en 2008. Los valores máximos de K⁺ fluctúan mucho más ampliamente que los valores mínimos.

El coeficiente de variación (CV) ha sido de 31% en promedio para todos los años de estudio. En 2014 las concentraciones de K⁺ presentaron un CV inferior al 20% y en 2018 el CV ascendió a un 58%.

Tabla 19: Estadística descriptiva de las concentraciones de K⁺ (mg L⁻¹) en las aguas del Río Valiñas.

K ⁺	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	2,35	2,10	0,77	1,13	8,60	33
2004	113	2,31	2,04	0,74	1,16	5,40	32
2005	56	2,59	2,29	0,89	1,49	5,30	34
2006	115	2,46	2,17	0,93	1,37	6,00	38
2007	83	2,63	2,24	0,97	1,69	6,30	37
2008	90	4,12	2,95	2,40	1,90	13,50	58
2009	60	2,84	2,71	0,63	2,01	5,32	22
2010	63	2,49	2,24	0,61	1,72	4,29	24
2011	70	2,64	2,56	0,65	1,57	4,75	25
2012	70	2,51	2,38	0,66	1,65	6,39	26
2013	22	2,49	2,36	0,85	1,47	4,31	34
2014	20	2,27	2,16	0,43	1,70	3,29	19
2015	19	2,22	2,00	0,54	1,67	3,86	24
2016	10	2,11	2,03	0,42	1,52	2,79	20
Media	70	2,57	2,30	0,82	1,58	5,72	31

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

La Figura 37 presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de K⁺, en el Río Valiñas. Se aprecia una estacionalidad relevante, de modo que las mayores concentraciones ocurren durante episodios de caudal bajo, en general a finales de la época estival. Las concentraciones mínimas de K⁺ están próximas a los máximos de caudal presentando cierto desfase con respecto a los mismos. Los valores máximos de 2003 (8,60 mg L⁻¹) y 2008 (13,50 mg L⁻¹) destacan

sobre los de los restantes años. Durante el resto de la serie estudiada, solo unos pocos valores superan la concentración de 5 mg L⁻¹.

La concentración de K⁺ y el caudal (Q) presentaron la siguiente relación de potencia negativa: $[K^+] = 2,20 \cdot Q^{-0,13}$ ($r = 0,353$; $p < 0,01$), como se aprecia en el Anexo II, Figura II-5. El K⁺ en parte es de origen geogénico y en parte es aportado por la fertilización orgánica e inorgánica de los cultivos. En el Río Valiñas, el valor del exponente en la relación de potencia entre concentración (C) y Q, fue de $b = -0,13$, muy próximo al obtenido para los restantes cationes del complejo de cambio, es decir, Ca²⁺, Mg²⁺ y Na⁺. Los coeficientes de correlación de la relación C-Q, sin embargo, son inferiores para el K⁺ que para Ca²⁺, Mg²⁺ y Na⁺. Este resultado sugiere que, en general, los aportes de K⁺ a las aguas superficiales de esta cuenca son de origen geogénico, mientras que los efectos de la fertilización serían más limitados y se localizarían en fechas en las que coinciden aportes de abono y transferencia a las aguas superficiales bien por escorrentía bien por drenaje subsuperficial. Además, la concentración de K⁺ y el Q presentaron una correlación lineal significativa y negativa ($r = 0,218$; $p < 0,01$).

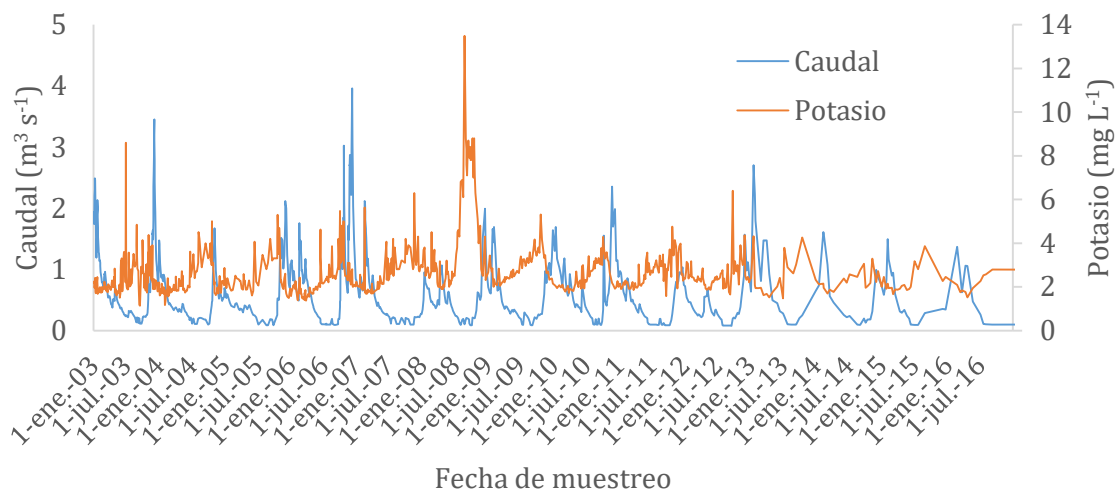


Figura 37: Evolución temporal de la concentración de K⁺ y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

Las mayores pérdidas K⁺ se producen en otoño o invierno, mientras que las menores ocurren en verano, debido al patrón de distribución temporal de las precipitaciones (Figura 38). Por tanto en la mayor parte de los años las curvas acumulativas presentaron un mayor aumento entre octubre y noviembre, no

obstante, durante el otoño de los años 2007 y 2015 los incrementos son relativamente suaves.

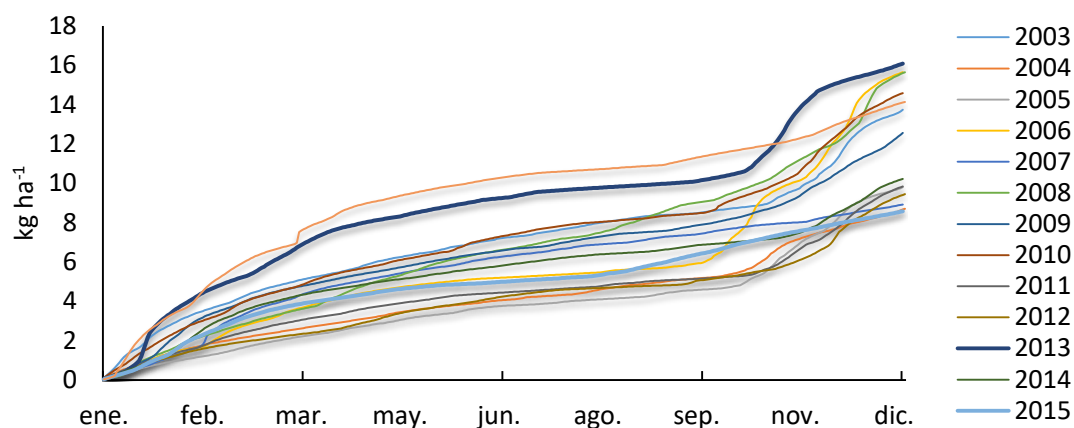


Figura 38: Pérdidas acumuladas de K^+ en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

A escala mensual, el valor más bajo de pérdida de K^+ para todo el período de estudio se detectó en agosto de 2012 con $0,16 \text{ kg ha}^{-1}$ y el valor más elevado ($3,56 \text{ kg ha}^{-1}$) se observó en diciembre de 2008 (Tabla 20). En los meses de junio, julio, agosto y septiembre las pérdidas de K^+ han sido inferiores a 1 kg ha^{-1} durante todos los años estudiados.

Tabla 20: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de K^+ en la cuenca del Río Valiñas.

Años	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	2,79	1,18	1,10	0,77	0,69	0,67	0,49	0,56	0,25	0,49	2,09	2,65
2004	1,36	0,70	0,55	0,52	0,55	0,37	0,29	0,51	0,33	1,24	1,28	1,00
2005	0,91	0,60	0,70	0,56	0,55	0,46	0,24	0,21	0,39	1,04	2,41	1,77
2006	1,36	1,19	1,12	0,80	0,48	0,28	0,18	0,25	0,32	3,50	2,69	3,52
2007	1,16	1,90	1,24	0,79	0,62	0,56	0,44	0,36	0,38	0,48	0,43	0,58
2008	1,52	1,18	0,91	1,24	1,05	0,70	0,62	0,87	0,98	1,19	1,83	3,56
2009	1,99	1,76	1,02	0,66	0,63	0,52	0,46	0,45	0,41	0,83	1,78	2,12
2010	2,25	1,37	1,16	0,92	0,71	0,87	0,60	0,31	0,31	1,30	2,55	2,24
2011	1,29	0,97	0,77	0,60	0,49	0,31	0,22	0,29	0,21	0,53	1,96	2,20
2012	1,16	0,70	0,47	0,62	0,74	0,52	0,39	0,16	0,32	0,53	1,75	2,09
2013	3,35	1,69	1,76	1,21	0,67	0,56	0,43	0,21	0,26	1,53	3,38	1,04
2014	1,35	1,91	1,04	0,57	0,50	0,43	0,44	0,25	0,38	0,29	1,27	1,79
2015	1,33	1,56	0,97	0,50	0,43	0,19	0,22	0,45	0,77	0,84	0,66	0,66
2016	3,27	2,42	1,91	1,40	0,74	0,55	0,34	0,22	0,52	0,60	1,02	1,14

Cuando se consideran las pérdidas de K^+ por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con $8,91 \text{ kg ha}^{-1}$ en promedio,

mientras que los menores, con una media de 3,09 kg ha⁻¹, se observaron durante primavera y verano (Tabla 21).

Tabla 21: Variación de las pérdidas de K⁺ (kg ha⁻¹) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	3,44	10,30	13,74
2004	2,56	6,14	8,71
2005	2,40	7,44	9,83
2006	2,31	13,38	15,69
2007	3,14	5,78	8,92
2008	5,46	10,19	15,65
2009	3,13	9,50	12,64
2010	3,70	10,88	14,59
2011	2,13	7,72	9,84
2012	2,75	6,70	9,45
2013	3,35	12,74	16,09
2014	2,58	7,65	10,22
2015	2,56	6,02	8,58
2016	3,78	10,36	14,14
Media	3,09	8,91	12,01

A escala anual, las pérdidas de potasio son moderadas con una media de 12,01 kg ha⁻¹. Las mayores pérdidas acumuladas de K⁺ se observaron en 2013, 2006 y 2008, con valores de 16,09, 15,69 y 15,65 kg ha⁻¹, respectivamente (Tabla 21), coincidiendo con los mayores valores de precipitación anual (Tabla 5). Por el contrario, en 2015, 2004 y 2007, se registraron las menores pérdidas acumuladas, con 8,58, 8,71 y 8,92 kg ha⁻¹, respectivamente (Tabla 21), coincidiendo con los menores valores de precipitación anual (Tabla 5). Por término medio las pérdidas de K⁺ en los seis meses más secos suponen el 25,7 % de total anual, pudiendo oscilar entre 14,7 % y 35,2 %. Por lo tanto, en el Río Valiñas la proporción de K⁺ que se exporta de la cuenca en los meses de verano es más elevada que a la proporción de caudal de agua drenado durante el mismo período, que se cifra en un 21,5 %. A escala anual las correlaciones de las pérdidas de K⁺ con la precipitación ($r=0,912$; $p<0,01$) y el caudal ($r=0,864$; $p<0,01$) son muy significativas. A escala mensual esta correlación es inferior en el caso de la precipitación ($r=0,770$; $p<0,01$) y aumenta para el caudal ($r=0,925$; $p<0,01$).

Durante la campaña realizada en Galicia por GARCÍA PAZ et al. (1977) se obtuvieron concentraciones de K⁺ que oscilaron entre 1,00 y 12,00 mg L⁻¹. MEMBIELA et al. (1991) tras cuatro muestreos midieron valores entre 0,00 y 1,17 mg L⁻¹. ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ (1996) en los ríos de Galicia-Costa encontraron concentraciones de K⁺ que oscilan entre 0,00 y 2,00 mg L⁻¹. VARELA

MARTÍNEZ (2002) en tres cuencas del Río Carballas cita valores comprendidos entre 0,15 y 1,91 mg L⁻¹. RIAL RIVAS (2007) midieron en el Río Carballas concentraciones de K⁺ comprendidas entre 0,135 y 5,77 mg L⁻¹.

Las concentraciones de K⁺ medidas previamente en Galicia son, en general, del mismo orden de magnitud que las obtenidas en la serie de datos del Río Valiñas, pero inferiores a las mismas. Así, los valores mínimos registrados en el Río Valiñas superan 1,00 mg L⁻¹ y por lo tanto, son más elevadas que los referidos en los estudios previamente citados; por otro lado, en este río se midieron con frecuencia concentraciones de K⁺ superiores a 3,00 mg L⁻¹ que no son frecuentes en estudios anteriores. Las concentraciones elevadas de K⁺, del orden o superiores a 10 mg L⁻¹ pueden ser indicativos del vertido de aguas residuales.



5.1.3.6 Calcio (Ca^{2+})

La concentración media de Ca^{2+} en las aguas del cierre de la cuenca hidrográfica del Río Valiñas se cifró en $7,72 \text{ mg L}^{-1}$ durante los 14 años estudiados, oscilando entre $6,49 \text{ mg L}^{-1}$ en 2016 y $9,94 \text{ mg L}^{-1}$ en 2008 (Tabla 22). Considerando eventos individuales, la concentración de Ca^{2+} fluctuó entre $4,47 \text{ mg L}^{-1}$ en 2004 y $20,70 \text{ mg L}^{-1}$ en 2003. Los coeficientes de variación fueron superiores al 20 % en los años 2003 y 2013, y posteriormente se situaron por debajo de este umbral, siendo la media un 17 % (Tabla 22).

Tabla 22: Estadística descriptiva de las concentraciones de Ca^{2+} (mg L^{-1}) en las aguas del Río Valiñas.

Ca^{2+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	7,30	7,00	1,89	4,84	20,70	26
2004	113	7,44	7,01	1,51	4,47	14,10	20
2005	56	7,90	7,35	1,60	6,00	12,70	20
2006	115	7,69	7,30	1,55	5,80	11,90	20
2007	83	8,11	7,60	1,61	5,60	12,20	20
2008	90	9,94	10,05	1,89	6,70	18,00	19
2009	60	8,35	8,34	0,95	6,40	11,15	11
2010	63	7,75	7,49	1,12	5,65	11,50	14
2011	70	8,10	7,77	1,18	4,95	10,60	14
2012	70	7,99	7,93	0,90	6,21	10,06	11
2013	22	7,19	6,81	1,56	4,58	10,10	21
2014	20	6,83	6,77	0,98	5,28	9,57	15
2015	19	7,06	6,84	0,96	5,73	9,21	14
2016	10	6,49	6,22	0,91	5,33	8,00	13
Media	70	7,72	7,46	1,33	5,54	12,13	17

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 39 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Ca^{2+} en las aguas superficiales del Río Valiñas. Se observa que las mayores concentraciones se producen durante episodios de caudal bajo, y las menores coinciden con episodios de caudal elevado. Las concentraciones más altas de Ca^{2+} se midieron durante la segunda mitad del año 2003 y del 2008 hacia el final de la época estival. En 2003 la concentración máxima ascendió a $20,70 \text{ mg L}^{-1}$ y en 2008 a $18,00 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 39); en los restantes años los máximos oscilaron entre $8,00$ y $14,10 \text{ mg L}^{-1}$.

La relación de potencia negativa entre la concentración de Ca^{2+} y el caudal (Q), que se presenta en el Anexo II, Figura II-6, viene dada por la ecuación: $[\text{Ca}^{2+}] = 7,00 \cdot Q^{-0,12}$ ($r = 0,531$; $p < 0,01$). En la cuenca del Río Valiñas, el Ca^{2+} es

mayoritariamente de origen geogénico, por lo que se obtienen mayores concentraciones con caudales bajos en la época estival y se observa claramente el fenómeno de dilución asociado a caudales elevados. (HUNSAKER y JONHSON, 2017; MOATAR et al., 2017; BOTTER et al., 2019). El Q y la concentración de Ca^{2+} también presentaron una correlación lineal negativa significativa ($r=0,436$; $p<0,01$).

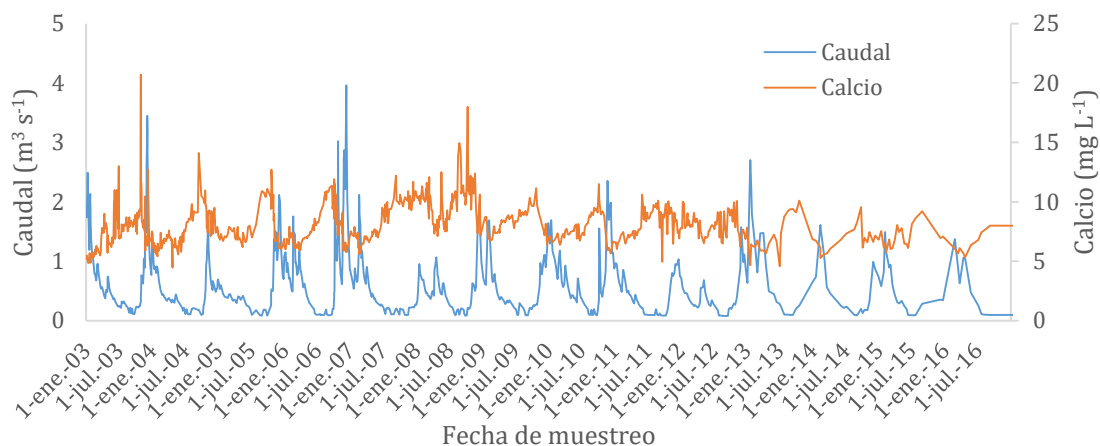


Figura 39: Evolución temporal de la concentración de Ca^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el periodo de estudio.

Las pérdidas acumuladas de Ca^{2+} fueron más intensas, en general, en los meses de mayor precipitación (Figura 40), es decir, a partir de octubre o noviembre y hasta marzo o abril, siendo la excepción, una vez más el año 2007. De abril a septiembre las pérdidas de Ca^{2+} fueron menores, coincidiendo con el período de bajas precipitaciones. En agosto de todos los años estudiados las pérdidas de Ca^{2+} fueron inferiores a $1,5 \text{ kg ha}^{-1}$ y en julio y septiembre fueron inferiores a 2 kg ha^{-1} (Tabla 23).

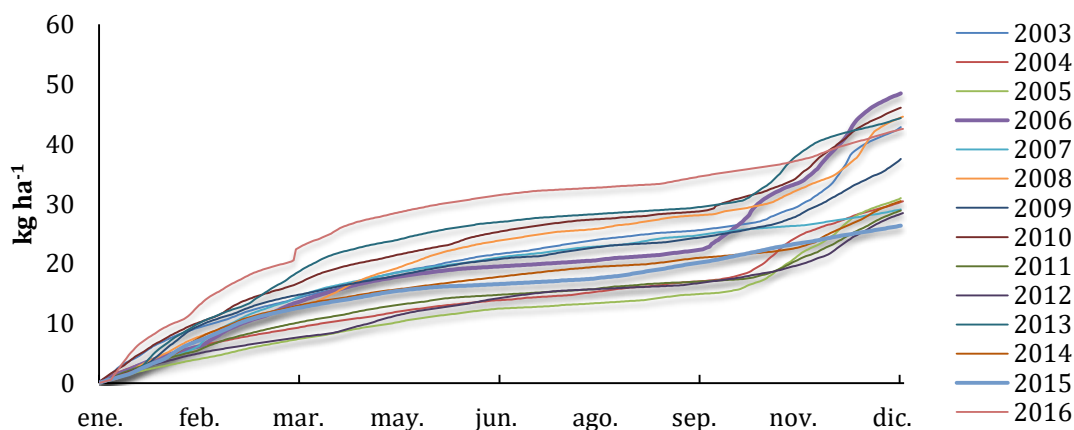


Figura 40: Pérdidas acumuladas de Ca^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

Las pérdidas de Ca^{2+} a escala mensual variaron entre los 0,53 kg ha⁻¹, observados en agosto de 2012, y los 9,72 kg ha⁻¹ estimados en diciembre de 2008.

Tabla 23: Pérdidas mensuales (Kg ha⁻¹) de Ca^{2+} en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	7,22	3,52	3,43	2,82	2,55	2,02	1,61	1,47	0,92	1,87	6,09	9,29
2004	4,66	2,61	2,01	1,71	1,74	1,13	0,82	1,35	1,01	3,75	5,99	3,63
2005	2,94	2,06	2,31	1,93	1,86	1,33	0,65	0,69	1,13	2,69	7,08	6,28
2006	4,65	4,28	4,51	3,24	1,87	0,95	0,70	0,93	1,15	8,80	7,69	9,70
2007	4,12	5,63	4,50	3,00	2,14	1,55	1,35	1,11	1,32	1,28	1,14	1,93
2008	5,02	4,61	3,20	4,62	3,90	2,46	1,61	1,31	1,37	1,99	4,77	9,72
2009	5,81	5,61	3,35	2,25	2,12	1,60	1,27	1,27	1,10	2,02	4,84	6,46
2010	7,57	4,73	4,24	3,65	2,38	2,66	1,70	0,90	0,89	3,48	7,13	6,74
2011	4,08	3,29	2,70	2,04	1,69	0,95	0,67	0,94	0,64	1,29	4,93	5,66
2012	3,66	2,29	1,72	2,13	2,65	1,75	1,30	0,53	0,75	1,73	3,77	6,17
2013	6,59	5,46	6,32	4,42	2,45	1,67	1,04	0,72	0,76	3,63	8,21	3,07
2014	4,18	5,42	3,28	1,95	1,57	1,32	1,26	0,79	1,19	0,95	3,38	5,16
2015	4,24	4,91	3,36	1,92	1,56	0,56	0,63	1,11	1,84	2,24	2,02	1,95
2016	9,45	6,99	6,18	4,64	2,46	1,72	1,00	0,65	1,50	1,73	2,94	3,27

A escala estacional, las mayores pérdidas de Ca^{2+} se observaron en otoño e invierno, con una media de 26,66 kg ha⁻¹ y las menores durante primavera y verano, con una media de 9,85 kg ha⁻¹ (Tabla 24). Durante los seis meses más secos, las pérdidas de Ca^{2+} suponen el 27,26 % sobre el total anual. Este porcentaje es similar al del que corresponde al drenaje durante el mismo período. Los años que presentaron mayores pérdidas de Ca^{2+} acumuladas fueron 2006 y 2010, alcanzando 48,46 y 46,07 kg ha⁻¹, respectivamente; por el contrario, 2015 fue el año con menor valor acumulado, 26,34 kg ha⁻¹ (Tabla 24).

Tabla 24: Variación de las pérdidas de Ca^{2+} (kg ha⁻¹) en los períodos estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	11,39	31,42	42,81
2004	7,76	22,65	30,41
2005	7,59	23,36	30,95
2006	8,84	39,63	48,47
2007	10,47	18,60	29,07
2008	15,27	29,31	44,58
2009	9,61	28,09	37,70
2010	12,18	33,89	46,07
2011	6,93	21,95	28,88
2012	9,11	19,34	28,45
2013	11,06	33,28	44,34
2014	8,08	22,37	30,45
2015	7,62	18,72	26,34
2016	11,97	30,56	42,53
Media	9,85	26,66	36,50

A escala anual las correlaciones de las pérdidas de Ca^{2+} con la precipitación ($r=0,918$; $p<0,01$) y el caudal ($r=0,911$; $p<0,01$) son muy significativas. A escala mensual estas correlaciones son inferiores en el caso de la precipitación ($r=0,744$; $p<0,01$) y para el caudal ($r=0,680$; $p<0,01$).

El Ca^{2+} es un elemento ampliamente difundido en las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, por lo que el catión Ca^{2+} es uno de los más importantes en las aguas superficiales. Las concentraciones de Ca^{2+} pueden variar ampliamente son muy elevadas en las aguas duras, con elevados contenidos de CaCO_3 y MgCO_3 . En aguas blandas la concentración de Ca^{2+} pueden oscilar ampliamente entre valores del orden de 1 a 250 mg L^{-1} .

En Galicia GARCÍA PAZ et al. (1977) encontraron valores de Ca^{2+} comprendidos entre 1 y 3 mg L^{-1} , de la misma magnitud que los medidos por MEMBIELA et al., (1991) que oscilaron entre 0,20 mg L^{-1} y 40,68 mg L^{-1} . ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ (1996) aportan cifras que se encuentran por debajo de 15 mg L^{-1} . En las tres microcuencas del Río Carballas estudiadas por VARELA MARTÍNEZ (2002) se obtuviera concentraciones relativamente bajas de Ca^{2+} que oscilaron entre 0,77 mg L^{-1} y 6,25 mg L^{-1} . Las cifras obtenidas por RIAL RIVAS (2007), que están comprendidas entre 0,83 mg L^{-1} y 15,87 mg L^{-1} para el Río Anllóns se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que las proporcionadas por ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ (1996).

Por lo tanto, en comparación con estudios previos efectuados en Galicia, en el Río Valiñas se obtienen valores mínimos de Ca^{2+} relativamente elevados comprendidos entre 4,4 y 6,7 mg L^{-1} , pero globalmente este catión se encuentra en concentraciones inferiores a 15 mg L^{-1} .

5.1.3.7 Magnesio (Mg^{2+})

La concentración media de Mg^{2+} se cifró en 4,07 mg L⁻¹ en los 14 años estudiados, mientras que las medias anuales oscilaron entre 3,68 mg L⁻¹ en 2014 y 4,48 mg L⁻¹ en 2007. Considerando eventos individuales, la concentración de Mg^{2+} fluctuó entre 2,15 mg L⁻¹ en 2013 y 7,30 mg L⁻¹ en 2007 (Tabla 25). Por lo tanto, los valores mínimos de Mg^{2+} soluble son del orden de tres veces inferiores a los máximos.

El coeficiente de variación para todos los años de estudio ha sido relativamente bajo y solo en los años 2006, 2007 y 2013 se observaron valores superiores al 20 % (Tabla 25). Por lo tanto, las concentraciones medias de Mg^{2+} en esta cuenca son aproximadamente un 60 % de los de Ca^{2+} y los CVs son del mismo orden de magnitud aunque un poco más elevado para Mg^{2+} que para Ca^{2+} .

Tabla 25: Estadística descriptiva de las concentraciones de Mg^{2+} (mg L⁻¹) en las aguas del Río Valiñas.

Mg^{2+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	3,89	3,60	0,77	2,43	6,14	20
2004	113	3,94	3,73	0,67	2,40	5,90	17
2005	56	4,19	3,95	0,84	3,00	6,40	20
2006	115	3,91	3,60	0,84	2,60	6,00	22
2007	83	4,48	4,10	1,10	2,50	7,30	24
2008	90	4,36	4,40	0,64	2,90	5,90	15
2009	60	4,31	4,32	0,53	3,10	5,34	12
2010	63	4,19	4,02	0,75	2,88	5,93	18
2011	70	4,45	4,24	0,76	2,82	6,12	17
2012	70	4,22	4,26	0,52	3,32	5,74	12
2013	22	3,90	3,77	0,99	2,15	5,99	25
2014	20	3,68	3,54	0,63	2,78	5,11	17
2015	19	3,76	3,73	0,56	3,05	5,08	15
2016	10	3,78	3,51	0,76	2,96	5,19	19
Media	70	4,07	3,91	0,74	2,78	5,87	18

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 41 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Mg^{2+} en las aguas superficiales del Río Valiñas. Se observa que las mayores concentraciones se producen durante periodos de caudal bajo, mientras que los mínimos corresponden a caudales altos. De este modo las concentraciones más elevadas de Mg^{2+} soluble se registran, en general, en septiembre y octubre, al

final de la estación estival y los más bajos están asociados a los picos de caudal observados durante el invierno o la primavera.

Para el Mg^{2+} , la relación de potencia negativa entre concentración (C) y caudal (Q) se presenta en el Anexo II, Figura II-7, y viene dada por la ecuación: $[Mg^{2+}] = 3,57 \cdot Q^{-0,15}$ ($r=0,717$; $p<0,01$). Al igual que el Ca^{2+} en el Río Valiñas, el Mg^{2+} es mayoritariamente de origen geogénico, por lo que la oscilación estacional y la relación entre C y Q vienen determinada por procesos de concentración/dilución asociados a la época húmeda y seca, respectivamente. (HUNSAKER y JONHSON, 2017; MOATAR et al., 2017; BOTTER et al., 2019). La dependencia lineal entre concentraciones de Mg^{2+} y Q también es negativa, al igual que para Na^+ , K^+ y Ca^{2+} , pero el valor del coeficiente de correlación es más elevado ($r=0,603$; $p<0,01$).

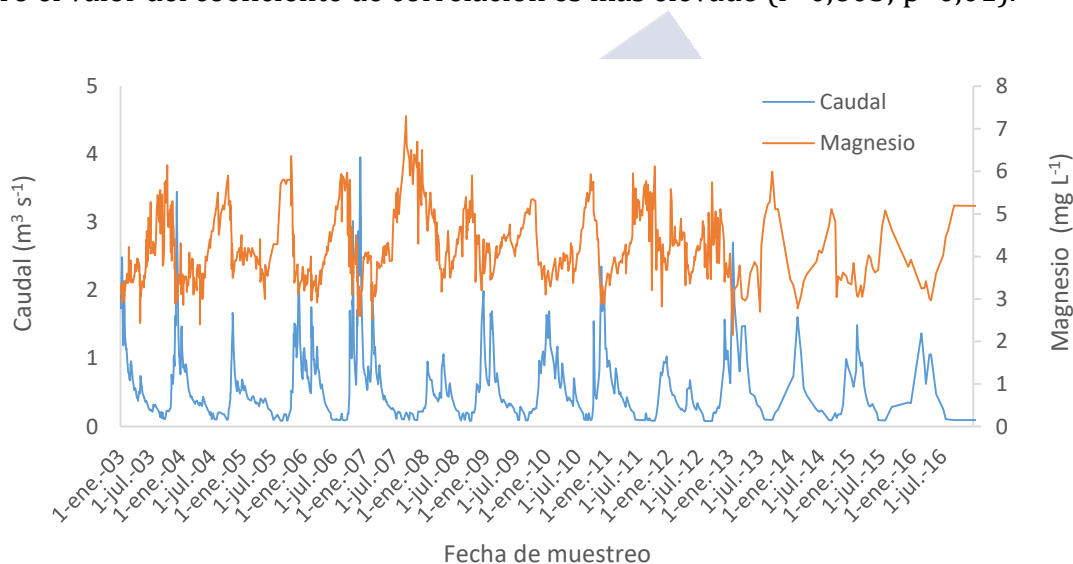


Figura 41: Evolución temporal de la concentración de Mg^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

En la Figura 42 se observa que el comportamiento de las pérdidas acumulativas de Mg^{2+} en la cuenca del Río Valiñas sigue una tendencia similar a los de Ca^{2+} en los 14 años estudiados. Por lo tanto, las pérdidas de Mg^{2+} son más elevadas en invierno y primavera, si bien el año 2007 constituye una excepción, debido a la baja exportación entre octubre y diciembre (Tabla 26).

En junio, julio y agosto de todos los años estudiados las pérdidas de Mg^{2+} son inferiores a $1,00 \text{ kg ha}^{-1}$.

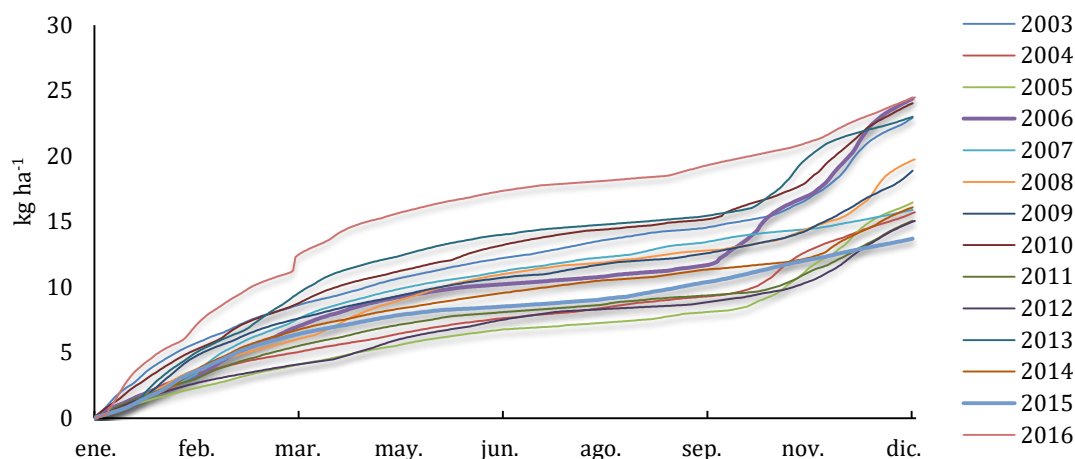


Figura 42: Pérdidas acumuladas de Mg^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

En el Río Valiñas la menor pérdida de Mg^{2+} a escala mensual puede observarse en el mes de agosto de 2012 ($0,28 \text{ kg ha}^{-1}$) al igual que para Ca^{2+} , mientras que la más elevada fue observada en enero de 2016 ($5,21 \text{ kg ha}^{-1}$) (Tabla 26).

Tabla 26: Pérdidas mensuales de Mg^{2+} (Kg ha^{-1}) en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	4,41	2,22	1,94	1,33	1,31	0,98	0,89	0,92	0,55	1,02	3,19	4,17
2004	2,56	1,45	1,03	0,90	0,99	0,68	0,48	0,73	0,47	1,90	2,64	1,87
2005	1,67	1,18	1,21	1,04	0,97	0,69	0,37	0,38	0,61	1,39	3,64	3,34
2006	2,40	2,16	2,36	1,70	1,04	0,53	0,39	0,49	0,59	4,08	3,72	4,90
2007	2,25	2,93	2,30	1,69	1,19	0,82	0,76	0,67	0,82	0,77	0,64	1,04
2008	2,43	2,20	1,40	2,10	1,72	1,13	0,72	0,51	0,59	0,80	1,83	4,31
2009	2,82	2,96	1,82	1,22	1,11	0,79	0,65	0,67	0,58	1,03	2,20	3,14
2010	3,85	2,53	2,29	1,91	1,23	1,36	0,95	0,53	0,52	1,79	3,55	3,52
2011	2,23	1,75	1,48	1,13	0,95	0,54	0,39	0,53	0,37	0,65	2,27	2,78
2012	1,98	1,21	0,92	1,10	1,38	0,92	0,69	0,28	0,38	0,86	2,26	3,07
2013	3,22	2,92	3,25	2,32	1,34	0,93	0,59	0,41	0,46	1,86	4,15	1,55
2014	2,07	2,73	1,89	1,15	0,92	0,76	0,70	0,49	0,64	0,48	1,74	2,52
2015	2,17	2,44	1,76	1,00	0,80	0,33	0,37	0,57	0,93	1,17	1,09	1,07
2016	5,21	3,74	3,47	2,53	1,39	1,00	0,60	0,41	0,97	1,13	1,91	2,12

Cuando se consideran las pérdidas de Mg^{2+} por períodos estacionales, los mayores registros en la cuenca del Río Valiñas se observaron en otoño e invierno, con $13,71 \text{ kg ha}^{-1}$ en promedio, mientras que los menores con $5,30 \text{ kg ha}^{-1}$ se corresponden a la primavera y verano (Tabla 27). Durante los seis meses más secos, las pérdidas de Mg^{2+} tienen un valor medio del 28,05 % sobre el total anual (Tabla 27). Estos porcentajes son próximos a los obtenidos para Ca^{2+} y para el caudal.

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de Mg^{2+} se observaron en 2016 y 2006, con 24,5 y 24,4 $kg\ ha^{-1}$, respectivamente, siendo 2015 y 2012, los años con menores valores acumulados, cifrados en 13,70 y 15,07 $kg\ ha^{-1}$, respectivamente (Tabla 27) y coincidiendo con los años de menor precipitación anual (Tabla 5). Por tanto la exportación de Mg^{2+} es del orden de 50 a 60% inferior a la obtenida para Ca^{2+} en esta cuenca.

A escala anual, las correlaciones de las pérdidas de magnesio con la precipitación ($r=0,924$; $p<0,01$) y el caudal ($r=0,976$; $p<0,01$) son muy significativas. A escala mensual, esta correlación es inferiores en el caso de la precipitación ($r=0,735$; $p<0,01$) y superior para el caudal ($r=0,979$; $p<0,01$).

Tabla 27: Variación de las pérdidas de Mg^{2+} ($kg\ ha^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	5,98	16,95	22,93
2004	4,25	11,45	15,70
2005	4,06	12,43	16,49
2006	4,76	19,63	24,39
2007	5,95	9,93	15,88
2008	6,77	12,97	19,74
2009	5,02	13,97	18,99
2010	6,50	17,53	24,03
2011	3,91	11,16	15,07
2012	4,75	10,30	15,05
2013	6,05	16,95	23,00
2014	4,66	11,43	16,09
2015	4,00	9,70	13,70
2016	6,90	17,58	24,48
Media	5,25	13,71	18,97

Las concentraciones de Mg^{2+} soluble medidas por GARCÍA PAZ et al., (1977) en aguas superficiales de pequeñas cuencas durante una sola campaña oscilan entre 1,00 y 12,00 $mg\ L^{-1}$. MEMBIELA et al. (1991) obtuvieron tras cuatro campañas, un rango de concentraciones de Mg^{2+} comprendidas entre 0,12 y 4,99 $mg\ L^{-1}$. ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ (1996) encuentran concentraciones de Mg^{2+} soluble inferiores a 5,00 $mg\ L^{-1}$. VARELA MARTINEZ et al. (2002) en tres puntos del Río Carballas midieron valores de Mg^{2+} que oscilaron entre 1,40 y 3,87 $mg\ L^{-1}$. Los datos de RIAL RIVAS (2007) en el Río Anllóns indican concentraciones de Mg^{2+} entre 1,09 y 8,45 $mg\ L^{-1}$ que aumentan hacia la desembocadura. Considerando estos resultados previos, se aprecia que las concentraciones mínimas de Mg^{2+} en el Río Valiñas, son relativamente elevadas.

5.1.3.8 Hierro (Fe^{2+})

Las concentraciones de Fe^{2+} en las aguas superficiales del Río Valiñas oscilaron entre $7,61 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2016 y $57,60 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2005, siendo la media para los 14 años estudiados de $28,97 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabla 28). Considerando eventos individuales, la concentración de Fe^{2+} osciló notablemente, desde un mínimo de $2,50 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2012 a un máximo de $267,00 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2003 (Tabla 28). Por lo que los máximos fueron del orden de 100 veces superiores a los mínimos.

Existe una gran dispersión en las concentraciones de Fe^{2+} , de modo que, el coeficiente de variación (CV) en promedio ha sido de 73 % (Tabla 28). Los CVs anuales fluctúan entre 33 y 113 %.

Tabla 28: Estadística descriptiva de las concentraciones de Fe^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.

Fe^{2+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	52,41	41,00	39,70	10,00	267,00	76
2004	113	30,84	27,80	20,35	5,80	112,00	66
2005	56	57,60	45,85	41,25	13,70	171,00	71
2006	115	36,17	28,00	26,08	6,10	151,00	72
2007	83	28,98	22,60	19,69	5,60	101,00	68
2008	90	24,08	18,40	17,47	3,96	73,90	72
2009	60	21,86	16,85	15,92	3,10	93,20	72
2010	63	19,10	14,60	15,03	2,80	80,00	78
2011	70	25,17	20,05	17,35	5,00	69,40	68
2012	70	34,11	29,50	23,66	2,50	118,20	69
2013	22	30,42	21,90	32,11	4,50	142,50	103
2014	20	18,53	15,00	11,62	4,80	40,00	63
2015	19	17,30	12,00	19,47	3,00	85,00	113
2016	10	7,61	7,65	2,66	3,60	12,00	33
Media	70	28,87	22,94	21,60	5,32	108,30	73

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 43 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Fe^{2+} en las aguas superficiales del Río Valiñas. Se aprecia, en general, que durante la mayor parte de los años estudiados no se pone en evidencia tendencias estacionales de modo que los picos de Fe^{2+} pueden estar asociados también, tanto a caudales altos como a caudales bajos. Las concentraciones de Fe^{2+} superiores $100 \mu\text{g L}^{-1}$ se midieron en 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2012 y 2013.

La relación de potencia entre concentración de Fe soluble (Fe^{2+}) y caudal (Q), que se presenta en el Anexo II, Figura II-8, viene dada por la expresión;

$[Fe^{2+}] = 26,37 \cdot Q^{0,07}$ ($r=0,087$; $p<0,01$). Por tanto, se aprecia una tendencia muy débil al aumento del Fe^{2+} en función del caudal diario. Este resultado sugiere que la concentración de Fe^{2+} está controlada por la interacción de varios factores hidrológicos y geoquímicos, incluyendo meteorización, oxidación-reducción, puesta en suspensión de sedimentos con caudales elevados, etc. De hecho, dado que el valor del exponente b es muy próximo a cero, la concentración de Fe^{2+} en función del caudal puede considerarse constante, si bien presenta una notable dispersión, sobre todo para caudales bajos. En los ríos Sor, Mera y Landro, por el contrario, BERNÁRDEZ et al. (2013) encontraron exponentes negativos con valores comprendidos entre $b=-0,32$ (Mera) y $b=-0,64$ (Sor), para la ecuación de tipo potencial que relaciona concentración y caudal.

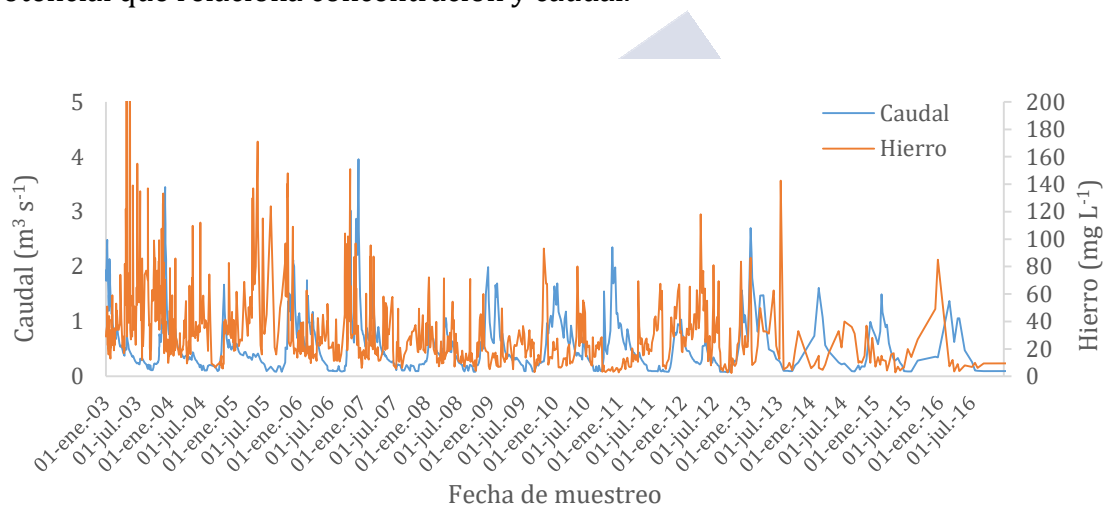


Figura 43: Evolución temporal de la concentración de Fe^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

Las curvas acumulativas de exportaciones de Fe^{2+} ponen en línea que las mayores pérdidas de este elemento se producen en otoño o invierno, coincidiendo con el patrón de distribución temporal de las precipitaciones (Figura 44). Sin embargo, estas curvas en la cuenca del Río Valiñas son más irregulares para Fe^{2+} que para los otros cationes. Las frecuentes discontinuidades observadas en las pérdidas acumulativas de Fe^{2+} , están relacionadas con la variabilidad de las concentraciones de este catión entre eventos próximos.

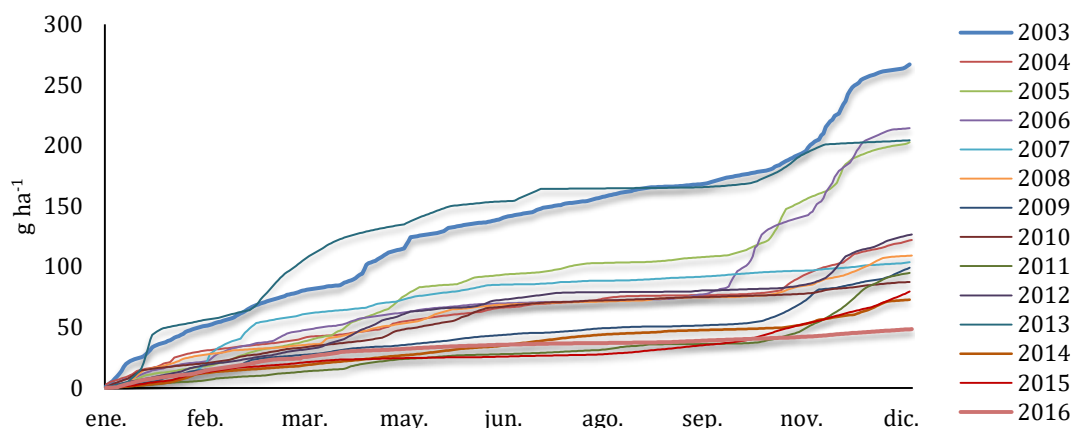


Figura 44: Pérdidas acumuladas de Fe^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

Las pérdidas más elevadas de Fe^{2+} aumentan en los años 2003, 2005, 2006 y 2013 y son superiores a 200 g ha^{-1} . En septiembre, las pérdidas de Fe^{2+} fueron inferiores a $5,5 \text{ g ha}^{-1}$ durante los 14 años estudiados y este valor tampoco se supera en agosto durante 13 años, siendo la excepción el año de 2003 (Figura 44).

A escala mensual, las mayores pérdidas de Fe^{2+} en el Río Valiñas se observaron en octubre de 2006 con un valor de $56,0 \text{ g ha}^{-1}$ (Tabla 29) y las menores corresponden a agosto de 2012 con $0,5 \text{ g ha}^{-1}$.

Tabla 29: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Fe^{2+} en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	40,4	18,0	21,8	22,8	24,9	12,6	12,3	11,4	4,6	13,6	47,8	36,7
2004	23,3	10,6	7,6	6,0	11,7	7,3	4,5	5,0	0,7	3,4	23,5	18,5
2005	13,8	11,1	13,3	21,3	25,4	8,9	7,3	3,1	4,4	21,2	47,9	25,5
2006	18,0	15,2	14,6	11,0	7,6	3,7	1,4	1,7	4,8	56,0	46,8	33,9
2007	10,5	29,0	21,5	6,3	11,0	7,3	2,3	1,7	2,8	3,9	3,1	4,8
2008	20,3	10,9	4,3	13,0	13,3	7,0	2,1	1,3	2,6	3,3	14,7	16,4
2009	9,8	7,6	9,9	6,4	4,6	5,4	3,3	3,4	1,3	7,9	24,2	15,7
2010	17,7	6,6	9,0	6,4	13,3	14,1	4,0	2,0	2,0	1,6	5,5	5,2
2011	4,4	4,6	4,5	7,2	4,9	2,3	2,4	4,7	1,3	4,2	24,7	29,7
2012	12,1	10,4	9,2	19,2	14,4	7,6	5,8	0,5	1,3	1,7	24,1	20,3
2013	50,8	10,5	43,6	24,6	16,8	7,7	10,4	0,6	0,9	11,4	24,4	2,7
2014	5,2	9,2	4,1	5,6	5,8	5,1	6,9	3,6	2,4	1,7	9,6	13,7
2015	6,5	9,8	4,6	2,9	1,3	0,8	1,2	3,0	5,4	10,8	14,2	19,0
2016	9,9	8,4	7,3	5,4	2,8	1,9	1,1	0,6	1,7	2,0	3,5	3,8

Cuando se consideran las pérdidas de Fe^{2+} por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, $91,58 \text{ g ha}^{-1}$ en promedio, mientras que los menores, con una media de $39,39 \text{ g ha}^{-1}$ corresponden a primavera

y verano (Tabla 29). En 2010, las pérdidas en ambos períodos fueron muy similares. Por término medio, las pérdidas de Fe^{+2} en los seis meses más secos suponen el 30,61 % del total anual, pudiendo oscilar entre 14,71 % y 47,8 %.

A escala anual, las mayores pérdidas de Fe^{+2} se observaron en 2003, 2006, 2013 y 2005 con valores superiores a 200 g ha⁻¹ acumulados. Por el contrario, en 2016 se observó el menor valor acumulado, con 48,5 g ha⁻¹ (Tabla 29).

A esta misma escala tanto las correlaciones entre precipitación y pérdidas de Fe^{+2} ($r=0,353$; $p>0,05$) como entre el caudal y las pérdidas de Fe^{+2} ($r=0,373$; $p>0,05$) no fueron significativas. A escala mensual, dichas correlaciones aumentaron para la precipitación ($r=0,606$; $p<0,01$) y para el caudal ($r=0,655$; $p<0,01$) y presentaron correlaciones en ambos casos significativas.

Tabla 30: Variación de las pérdidas de Fe^{+2} (g ha⁻¹) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	88,57	178,37	266,94
2004	35,22	86,85	122,08
2005	70,30	132,45	202,75
2006	30,20	184,50	214,70
2007	31,40	72,80	104,20
2008	39,30	69,90	109,20
2009	24,46	75,12	99,58
2010	41,80	45,58	87,38
2011	22,93	72,01	94,94
2012	48,79	77,84	126,63
2013	60,93	143,42	204,35
2014	29,38	43,47	72,84
2015	14,60	64,95	79,55
2016	13,59	34,89	48,48
Media	39,39	91,58	130,97

En la campaña efectuada por ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ (1996) se obtuvo un valor medio de Fe^{2+} soluble de 70 $\mu\text{g L}^{-1}$, superior al encontrado en el Río Valiñas. Sin embargo, las concentraciones de Fe^{2+} soluble medidas en el Río Valiñas son del mismo orden de magnitud que las obtenidas en pequeños ríos de la costa de Galicia. Así, BERNÁRDEZ et al., (2013) en los ríos de Mera, Sor y Landro que desembocan en los ríos del Cantábrico de Galicia encontraron concentraciones de Fe^{2+} que oscilan entre 5,00 y 139 $\mu\text{g L}^{-1}$. PALLEIRO (2016) y PALLEIRO et al. (2012) tras el análisis de 1100 muestras en el Río Mero obtuvieron un rango de concentración de Fe^{2+} comprendido entre 1,80 y 211,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ con un valor medio de 23,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. SOTO VARELA (2017) y SOTO-VARELA et al., (2017) en cuatro

puntos del Río Corbeira midieron concentraciones de hierro comprendidas entre 4,30 y 166,80 $\mu\text{g L}^{-1}$, con valores de medios que oscilaron entre 26,50 y 56,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A escala global, la abundancia de Fe^{+2} soluble varía entre 1,40 y 739,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ con un valor medio de 66,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GAILLARDET et al., 2005), de modo que las concentraciones obtenidas en este trabajo y en otros efectuados en Galicia son inferiores.



5.1.3.9 Manganeso (Mn^{2+})

La concentración media de Mn^{2+} en las aguas superficiales del Río Valiñas ascendió a $3,16 \mu g L^{-1}$ para los 14 años estudiados, oscilando entre $0,37 \mu g L^{-1}$ en 2008 y $12,79 \mu g L^{-1}$ en 2003 (Tabla 31). Considerando eventos individuales, la concentración de Mn^{2+} se cifra $0,05 \mu g L^{-1}$ en 2008 y la máxima ascendió $77,00 \mu g L^{-1}$ en 2003, por lo que, la máxima ha sido de 1540 veces superior a la mínima.

Existe una gran dispersión en las concentraciones de Mn^{2+} , siendo el coeficiente de variación (CV) de 169 % en promedio (Tabla 31).

Tabla 31: Estadística descriptiva de las concentraciones de Mn^{2+} ($\mu g L^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.

Mn^{2+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	12,79	11,40	9,44	0,20	77,00	74
2004	113	7,56	4,70	7,98	0,10	46,80	107
2005	56	6,32	3,10	6,60	0,30	25,20	104
2006	115	1,21	0,60	2,70	0,10	25,30	222
2007	83	0,83	0,40	3,70	0,10	34,50	450
2008	90	0,37	0,28	0,29	0,05	1,57	80
2009	60	0,57	0,30	0,96	0,10	5,80	167
2010	63	0,53	0,30	0,79	0,10	5,80	148
2011	70	2,07	0,50	4,23	0,10	21,35	203
2012	70	5,15	0,79	8,50	0,15	46,31	166
2013	22	1,53	0,38	4,70	0,12	23,20	310
2014	20	0,95	0,35	1,50	0,15	6,70	159
2015	19	2,78	1,87	4,01	0,33	18,80	144
2016	10	1,51	1,30	0,54	1,00	2,70	34
Media	70	3,16	1,88	4,00	0,21	24,36	169

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 45 se presenta la evolución temporal y de las concentraciones de Mn^{2+} en las aguas superficiales del Río Valiñas. Las concentraciones máximas presentan grandes diferencias entre años sucesivos, de modo que en 2003 se midieron con $77 \mu g L^{-1}$ en 2008. Al igual que lo observado para el Fe^{2+} en el caso del Mn^{2+} no se pone de manifiesto una tendencia constante en cuanto al patrón de oscilación estacional durante todos los años estudiados.

Las concentraciones de Mn soluble (Mn^{2+}) y el caudal (Q) presentaron la siguiente relación de potencia: $[Mn^{2+}] = 1,48 \cdot Q^{0,25}$ ($r=0,130$; $p<0,01$), como puede observarse en el Anexo II, Figura II-9. El exponente de esta relación entre concentración y Q para el Mn^{2+} ($b=0,25$) es del orden de 3 a 4 veces más elevado que para el Fe^{2+} , lo que sugiere una mayor removilización de las formas solubles de Mn en comparación con las del Fe. Los resultados obtenidos por BERNÁRDEZ et al., (2013) en los ríos Sor, Mera y Landro también reflejan un aumento de la

concentración de Mn^{2+} con el Q, con valores del exponente b positivos, comprendidos entre $b=0,07$ (Mera) y $b=0,75$ (Landro).

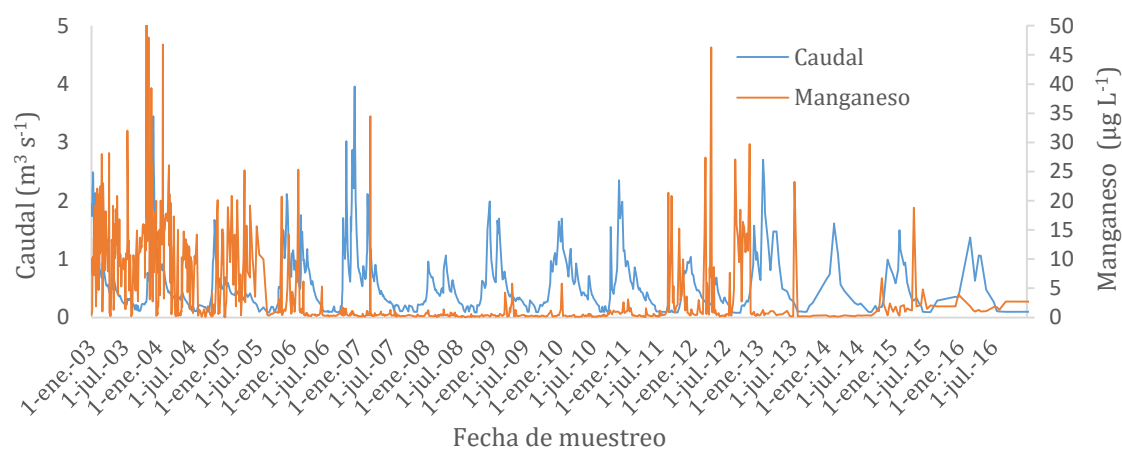


Figura 45: Evolución temporal de la concentración de Mn^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

Las curvas acumulativas de Mn^{2+} que se presenta en la Figura 46 permiten observar que de las pérdidas de Mn^{2+} en la cuenca del Río Valiñas son muy variables durante todos los años estudiados, destacando las grandes pérdidas producidas en el año 2003 que contrasta, con los de otros años como 2007, 2008, 2009 o 2014. Las curvas acumulativas tienden a ser discontinuas, debido a la ausencia de concentración de este catión.

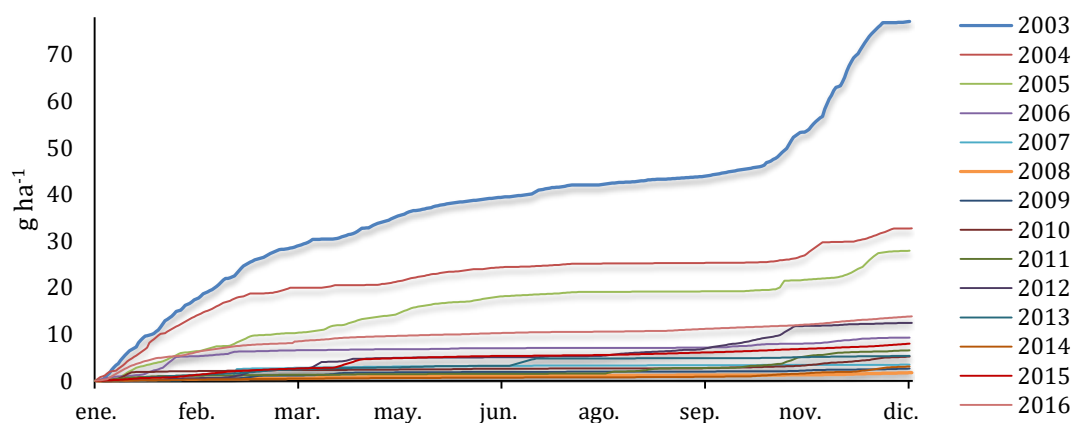


Figura 46: Pérdidas acumuladas de Mn^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

Las mayores pérdidas acumulativas de Mn^{2+} en el Río Valiñas se observaron, en general entre los meses de noviembre a marzo. En el mes de agosto de todos los años estudiados las concentraciones de Mn^{2+} fueron inferiores a 1 g ha^{-1} , al igual que en el mes de septiembre de 13 de los 14 años. Los valores más bajos de pérdidas de

Mn²⁺ durante el período de estudio se detectaron en agosto de 2008 y 2013, con 0,01 y 0,02 g ha⁻¹, respectivamente y en septiembre de 2013 con 0,01 g ha⁻¹ y los más elevados con 15,76 y 13,82 g ha⁻¹ en noviembre y diciembre de 2003, respectivamente (Tabla 32).

Tabla 32: Pérdidas mensuales (g ha⁻¹) de Mn²⁺ en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	12,21	9,74	6,75	4,02	4,45	2,15	2,53	0,91	1,13	3,63	15,76	13,82
2004	10,17	6,86	2,94	0,59	2,34	1,46	0,72	0,13	0,10	0,40	4,13	2,89
2005	4,17	3,30	2,76	3,00	3,13	1,68	0,88	0,18	0,07	0,42	2,75	5,56
2006	2,77	3,11	0,80	0,18	0,10	0,19	0,02	0,03	0,06	0,76	0,71	0,67
2007	0,12	0,41	2,23	0,20	0,14	0,11	0,06	0,03	0,04	0,04	0,03	0,05
2008	0,30	0,11	0,12	0,30	0,19	0,11	0,03	0,01	0,03	0,03	0,14	0,38
2009	0,22	0,31	0,63	0,59	0,10	0,07	0,04	0,03	0,03	0,05	0,33	0,26
2010	1,98	0,16	0,16	0,06	0,09	0,14	0,03	0,03	0,03	0,33	0,95	1,23
2011	1,02	0,15	0,10	0,13	0,06	0,03	0,04	0,57	0,65	0,73	2,54	0,50
2012	0,29	0,47	1,79	2,21	0,23	0,06	0,22	0,79	0,91	2,60	2,46	0,39
2013	0,91	0,63	0,91	0,35	0,29	0,11	1,61	0,02	0,01	0,10	0,26	0,16
2014	0,13	0,20	0,11	0,11	0,08	0,05	0,06	0,04	0,09	0,41	0,62	1,17
2015	0,72	1,17	0,72	2,00	0,43	0,27	0,14	0,24	0,38	0,53	0,54	0,82
2016	5,02	2,19	1,24	0,97	0,43	0,39	0,25	0,15	0,51	0,59	0,99	1,10

Cuando se consideran las pérdidas de Mn²⁺ por períodos estacionales, los mayores registros se observa en otoño e invierno, con 11,57 g ha⁻¹ en promedio, mientras que los menores (con una media de 3,39 g ha⁻¹) se observa durante primavera y verano (Tabla 33).

Tabla 33: Variación de las pérdidas de Mn²⁺ (g ha⁻¹) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	15,19	61,90	77,09
2004	5,33	27,37	32,71
2005	8,95	18,97	27,91
2006	0,59	8,82	9,41
2007	0,58	2,89	3,47
2008	0,67	1,08	1,75
2009	0,85	1,80	2,65
2010	0,40	4,81	5,21
2011	1,49	5,05	6,54
2012	4,42	8,00	12,42
2013	2,39	2,97	5,36
2014	0,42	2,65	3,07
2015	3,46	4,51	7,97
2016	2,70	11,13	13,83
Media	3,39	11,57	14,96

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de Mn²⁺ se observaron en 2003 con 77,09 g ha⁻¹; en orden descendente a continuación se obtuvieron pérdidas

de 32,71 y 27,91 g ha⁻¹ en 2004 y 2005 respectivamente. Los años 2008 y 2009, presentaron los menores valores acumulados con 1,75 y 2,65 g ha⁻¹, respectivamente (Tabla 33). De hecho en 4 de los años estudiados las exportaciones de Mn²⁺ fueron inferiores a 5 g ha⁻¹ y en 9 años inferiores a 10 g ha⁻¹. Por término medio las pérdidas de Mn²⁺ en los seis meses más secos suponen el 24,87 % del total anual, pudiendo oscilar entre 6,2 % y 44,6 %.

A escala anual, las pérdidas de Mn²⁺ no presentaron correlación significativa con la precipitación ($r=0,153$) y tampoco con el caudal ($r=0,192$). A escala mensual, las correlaciones fueron significativa, tanto con la precipitación ($r=0,244$; $p<0,01$) como con el caudal ($r=0,385$; $p<0,01$).

De acuerdo con BERNÁRDEZ et al., (2013), las concentraciones de Mn²⁺ (Mn soluble) en los ríos Mera, Sor y Landro oscilan entre 1,59 y 27,40 µg L⁻¹; las mayores cifras corresponden al Río Mera, que atraviesa terrenos con rocas básicas y ultrabásicas. PALLEIRO (2016) y PALLEIRO et al., (2016) obtienen series de datos durante cuatro años, cuyos valores están comprendidos entre 0,10 y 9,5 µg L⁻¹, siendo la media 1,0 µg L⁻¹. En el río Corbeira, SOTO VARELA (2017) y SOTO-VARELA et al. (2017) midieron concentraciones de Mn soluble comprendidas entre 0,07 y 10,82 µg L⁻¹, oscilando la mediana de las medidas tomadas en cuatro puntos entre 0.29 y 0.91 µg L⁻¹. Estos resultados indican que las concentraciones medias de Mn soluble obtenidas previamente por diversos autores en aguas superficiales de Galicia son relativamente inferiores a la media global, cifrada en 34,00 µg L⁻¹, y cuyo rango de oscilación varía entre 0,42 y 113,6 µg L⁻¹ (GAILLARDET et al., 2005).

Por lo tanto, las concentraciones de Mn soluble obtenidas en el Río Valiñas presentan un rango de oscilación más elevado que las medidas previamente en Galicia; el mínimo de 0,05 µg L⁻¹ es un poco inferior al publicado por PALLEIRO et al. (2016) y SOTO VARELA et al. (2017) y el máximo de 77,00 µg L⁻¹ es más elevado incluso que el obtenido por BERNÁRDEZ et al. (2013) en un entorno con rocas básicas y ultrabásicas. Los valores medios obtenidos en el Río Valiñas son de un orden de magnitud inferior a la media global (GAILLARDET et al., 2005) que se cifra en 34,00 µg L⁻¹; sin embargo, teniendo en cuenta que este río transcurre por terrenos graníticos se pueden considerar como relativamente elevados, si se comparan con los proporcionados por otros estudios previos realizados en zonas de Galicia con sustrato no granítico.

5.1.3.10 Cobre (Cu^{2+})

La concentración media de Cu^{2+} determinada en las aguas del Río Valiñas se cifró en $1,03 \mu\text{g L}^{-1}$ para los 14 años estudiados, y los medios anuales oscilaron entre $0,61 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2007 y $1,63 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2011. Las concentraciones de este catión a escala de eventos variaron desde $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2004, hasta $13,54 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2010. Los valores mínimos anuales oscilaron entre $0,11$ a $0,70 \mu\text{g L}^{-1}$, mientras que las máximas varían de $1,48$ a $13,54 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabla 34).

El coeficiente de variación (CV) fue 75 % en promedio; los años con mayor dispersión fueron 2010 y 2011 (Tabla 34), en los que los CV superaron el valor de 100 %, sin embargo, en los restantes años los CVs varían entre 30 y 92 %.

Tabla 34: Estadística descriptiva de las concentraciones de Cu^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.

Cu^{2+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	1,09	0,80	0,94	0,20	9,26	86
2004	113	0,68	0,56	0,59	0,11	5,04	87
2005	56	1,02	0,81	0,49	0,41	2,41	48
2006	115	1,06	0,79	0,77	0,24	4,19	72
2007	83	0,61	0,49	0,36	0,25	2,27	58
2008	90	0,76	0,65	0,37	0,29	1,97	49
2009	60	0,77	0,65	0,56	0,26	3,80	73
2010	63	0,90	0,51	1,75	0,29	13,54	195
2011	70	1,63	1,15	1,76	0,47	12,68	108
2012	70	1,40	1,04	1,30	0,53	9,06	92
2013	22	1,12	0,95	0,43	0,70	2,40	37
2014	20	1,20	1,15	0,36	0,64	2,00	30
2015	19	1,31	0,96	1,23	0,64	6,20	91
2016	10	0,92	0,85	0,29	0,60	1,48	30
Media	70	1,03	0,81	0,80	0,40	5,45	75

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 47 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Cu^{2+} en las aguas superficiales del Río Valiñas. Se observa que en general no existe dependencia estacional de las concentraciones y que las mismas no están relacionadas con el caudal. Eventos con concentraciones elevadas mayores a $4 \mu\text{g L}^{-1}$ son poco frecuentes, no se observan durante años y tienden a estar asociados con caudales base. Por ejemplo, la concentración más elevada cifrada en $13,54 \mu\text{g L}^{-1}$ corresponde al 24 de septiembre de 2010 y la segunda en importancia con $12,68 \mu\text{g L}^{-1}$ al 11 de abril de 2011.

Las concentraciones de Cu soluble (Cu^{2+}) y el caudal (Q) vienen dadas por la siguiente relación $[\text{Cu}^{2+}] = 0,798 \cdot Q^{0,03}$ ($r = 0,044$), que no es significativa y puede observarse en el Anexo II, Figura II-10. Se puede admitir, por tanto, que en el Río

Valiñas, por término medio, la concentración de Cu^{2+} en función del caudal se mantiene constante, observándose una amplia dispersión de dicha concentración a caudales bajos. En el trabajo de BERNÁRDEZ et al. (2013) se puso en evidencia, por el contrario que, en los ríos Sor, Mera y Landro, el Cu soluble aumenta con el caudal, de modo que se obtuvieron valores positivos del exponente b positivos, variando entre $b=0,28$ (Mera) y $b=0,57$ (Sor).

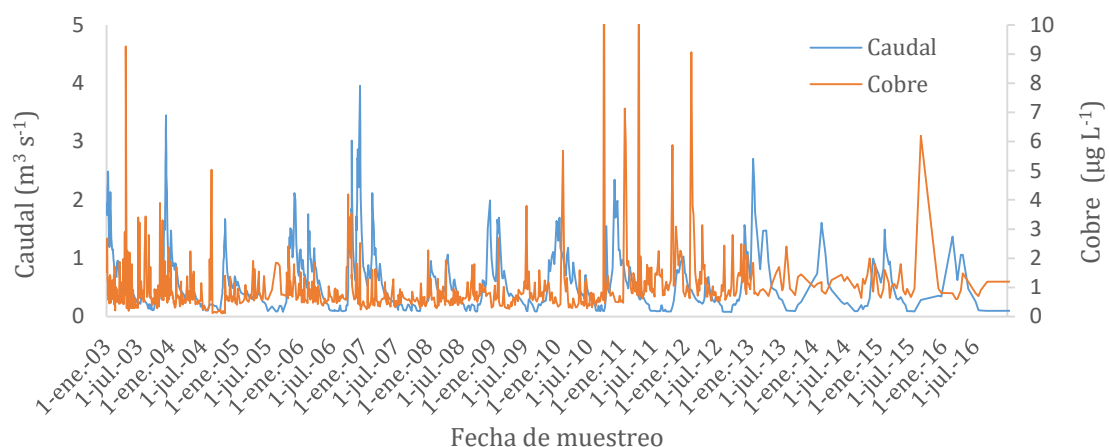


Figura 47: Evolución temporal de la concentración de Cu^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

En la Figura 48 se observa el comportamiento de las pérdidas acumulativas de Cu^{2+} en la cuenca del Río Valiñas, en donde las discontinuidades son frecuentes en diversas estaciones del año, y sobre todo en primavera o verano. Estas intermitencias de las curvas acumulativas son debidas al registro de concentraciones altas de Cu^{2+} a intervalos irregulares.

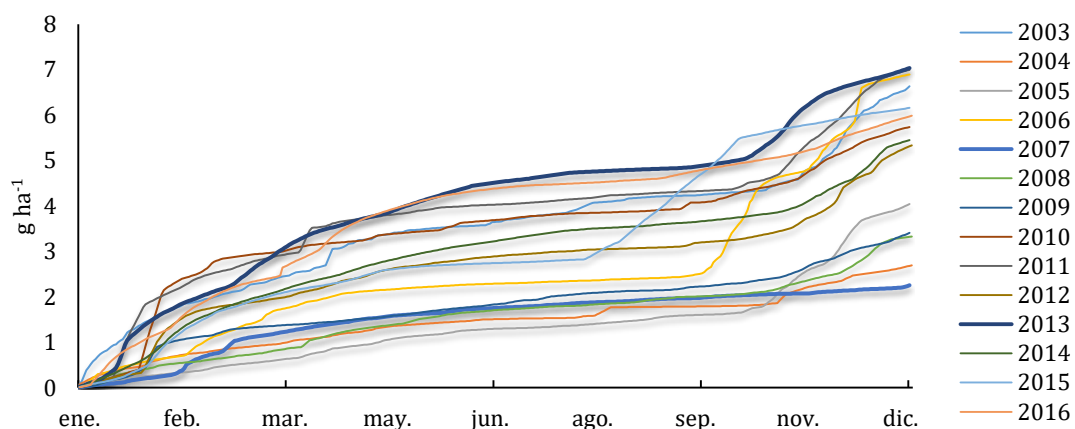


Figura 48: Pérdidas acumuladas de Cu^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

El valor más bajo de pérdida de Cu^{2+} se detectó en septiembre de 2004 con $0,01 \text{ g ha}^{-1}$ y el más elevado con $2,06 \text{ g ha}^{-1}$ en octubre de 2006 (Tabla 35). En junio y julio de todos los años estudiados, la exportación fue inferior a $0,5 \text{ g ha}^{-1}$, pero esta cifra se superó claramente en alguno de los años estudiados incluso en agosto y septiembre.

Tabla 35: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Cu^{2+} en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	1,46	0,51	0,48	0,72	0,31	0,13	0,22	0,33	0,07	0,18	0,95	1,27
2004	0,53	0,28	0,18	0,23	0,19	0,10	0,03	0,24	0,01	0,06	0,50	0,34
2005	0,26	0,18	0,19	0,29	0,24	0,15	0,06	0,11	0,13	0,31	1,13	1,00
2006	0,59	0,53	0,63	0,36	0,12	0,08	0,05	0,06	0,11	2,06	0,99	1,33
2007	0,21	0,53	0,49	0,24	0,16	0,12	0,08	0,08	0,07	0,08	0,07	0,13
2008	0,42	0,21	0,22	0,42	0,26	0,17	0,09	0,08	0,13	0,14	0,39	0,79
2009	0,52	0,65	0,21	0,12	0,17	0,16	0,20	0,10	0,10	0,17	0,51	0,51
2010	1,10	1,64	0,26	0,22	0,22	0,24	0,14	0,05	0,20	0,36	0,71	0,59
2011	1,86	0,65	0,41	0,76	0,22	0,12	0,10	0,13	0,08	0,29	1,30	1,08
2012	0,59	1,17	0,23	0,40	0,32	0,17	0,11	0,07	0,13	0,21	0,90	1,02
2013	1,42	0,68	0,95	0,60	0,47	0,39	0,20	0,09	0,08	0,52	1,18	0,45
2014	0,69	0,95	0,52	0,42	0,39	0,25	0,23	0,10	0,11	0,18	0,63	0,98
2015	0,50	1,10	0,49	0,28	0,30	0,07	0,06	0,64	1,24	0,96	0,28	0,24
2016	1,09	0,92	0,65	0,94	0,51	0,25	0,11	0,09	0,23	0,26	0,44	0,49

Cuando se consideran las pérdidas de Cu^{2+} por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de $3,80 \text{ g ha}^{-1}$, mientras que los menores, con una media de $1,34 \text{ g ha}^{-1}$, corresponden a primavera y verano (Tabla 36).

Tabla 36: Variación de las pérdidas de Cu^{2+} (g ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	1,78	4,85	6,63
2004	0,80	1,89	2,69
2005	0,98	3,07	4,05
2006	0,78	6,13	6,91
2007	0,75	1,51	2,26
2008	1,15	2,17	3,32
2009	0,85	2,57	3,42
2010	1,07	4,66	5,73
2011	1,41	5,59	7,00
2012	1,20	4,12	5,32
2013	1,83	5,20	7,03
2014	1,50	3,95	5,45
2015	2,59	3,57	6,16
2016	2,13	3,86	5,98
Media	1,34	3,80	5,14

A escala anual las mayores pérdidas acumuladas de Cu^{2+} se observaron en 2013 y 2010 con valores de $7,03$ y $7,00 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente, mientras que fueron

2007 y 2004 los años con menores valores acumulados, con 2,26 y 2,69 g ha⁻¹, respectivamente (Tabla 36). Las pérdidas de Cu²⁺ durante los seis meses más secos tienen un valor medio del 26,95 % sobre el total anual. Sin embargo, durante algunos años como 2015 y 2016 superaron el 50 %.

A escala anual, no se observó una correlación significativa ($r=0,341$; $p>0,05$), entre la precipitación y las pérdidas de Cu²⁺ y, la correlación con el caudal fue significativa ($r=0,507$; $p<0,05$). A escala mensual, las correlaciones entre la concentración y la precipitación ($r=0,621$; $p<0,01$) y el caudal ($r=0,772$; $p<0,01$) fueron muy significativas.

Tanto los valores medios de concentración de Cu soluble en el Río Valiñas (1,03 µg L⁻¹) como sus valores mínimos y máximos (0,11 y 13,54 µg L⁻¹, respectivamente) son relativamente bajos cuando se compara con el mínimo de 0,1 mg L⁻¹ y el máximo de 10 mg L⁻¹, obtenidos por ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ (1996) durante una campaña efectuada en los Ríos de la costa de Galicia; los máximos de Cu soluble corresponden a un afluente del Río Ulla que drena la cuenca a la que vierten las minas de Touro, productoras de Cu. Por otra parte, BERNÁRDEZ et al., (2013) obtienen concentraciones de Cu soluble que oscilan entre 0,07 y 0,56 µg L⁻¹ en el Río Mera, en cuya cuenca se localizan minas de calcopirita; la concentración de Cu soluble es todavía más baja en los Ríos Sor y Landro, con valores de 0,09 y 0,08 µg L⁻¹; por tanto, las concentraciones de Cu²⁺ en estos cursos de agua del norte de la provincia de A Coruña son muy inferiores a los registrados en el Río Valiñas. En el Río Mera, PALLEIRO (2016) y PALLEIRO et al., (2016) tras tres años de medidas cifran las concentraciones mínimas y máximas de Cu soluble en 0,1 y 1,3 µg L⁻¹, respectivamente, siendo la media 0,4 µg L⁻¹. Además, en el Río Corbeira, SOTO VARELA (2017) y SOTO VARELA et al., (2017) midieron, durante un período de cuatro años, concentraciones de Cu soluble comprendidas entre 0,05 y 3,14 µg L⁻¹, oscilando la mediana de las medidas tomadas en cuatro puntos entre 0,15 y 0,32 µg L⁻¹.

En consecuencia, las concentraciones de Cu soluble obtenidas en el Río Valiñas son menores que las proporcionadas por ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ (1996) en su estudio preliminar, pero más elevadas que las medidas en estudios más recientes llevados a cabo en pequeños ríos de la provincia de A Coruña.

La media global de Cu soluble asciende a $1,48 \mu\text{g L}^{-1}$, y la media para cursos de agua de diferente extensión localizados en los cinco continentes oscila entre 0,22 y $2,59 \mu\text{g L}^{-1}$ (GAILLARDET et al., 2005). Por lo tanto los valores de Cu soluble determinados en el Río Valiñas, aunque elevados con respecto a otros estudios recientes llevados a cabo en Galicia, se encuentran dentro del rango de valores típicos de ríos no contaminados.



5.1.3.11 Zinc (Zn^{2+})

La concentración media de Zn^{2+} en las aguas superficiales del Río Valiñas se cifró en $5,14 \mu\text{g L}^{-1}$ para los 14 años estudiados, a escala anual las medias oscilaron entre $0,82 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2016 y $7,68 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2011 (Tabla 37). Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2003 y la máxima fue de $98,2 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2011.

Existe una gran dispersión en las concentraciones de Zn^{2+} , con un coeficiente de variación (CV) ha sido de 103 % en promedio (Tabla 37), más elevado que el obtenido para Cu^{2+} en la misma cuenca. Los CVs anuales han oscilado entre 35 % en 2016 y 168 % en 2011.

Tabla 37: Estadística descriptiva de las concentraciones de Zn^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.

Zn^{2+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	5,64	3,40	6,50	0,62	53,70	116
2004	113	6,54	3,60	7,80	1,08	51,10	119
2005	56	7,40	4,25	9,50	0,82	66,50	129
2006	115	4,56	2,84	5,82	0,30	33,00	127
2007	83	2,74	1,60	3,50	0,46	25,80	129
2008	90	5,58	2,91	8,40	0,35	57,30	151
2009	60	5,64	5,23	3,29	1,04	15,50	58
2010	63	4,50	1,90	4,20	0,50	15,90	91
2011	70	7,68	4,58	12,90	0,81	98,20	168
2012	70	6,50	4,05	7,30	1,00	46,50	119
2013	22	3,44	2,45	2,00	1,00	8,00	58
2014	20	5,88	5,00	3,07	1,70	12,00	52
2015	19	5,11	3,20	4,88	1,60	20,00	93
2016	10	0,81	0,76	0,28	0,40	1,46	35
Media	70	5,14	3,27	5,67	0,83	36,07	103

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 49 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Zn^{2+} en el Río Valiñas, pudiendo observarse que no existe tendencia estacional. Los eventos con concentraciones más elevadas de Zn^{2+} fueron más frecuentes durante algunos de los años estudiados. El 24 de noviembre de 2011 se registró el máximo de $98,20 \mu\text{g L}^{-1}$, mientras que en 19 de septiembre fue de 2005 se midió un valor de $66,5 \mu\text{g L}^{-1}$, la segunda concentración más elevada.

Las concentraciones de Zn soluble (Zn^{2+}) y caudal (Q) presentaron una relación de potencia, que se puede observar en el Anexo II, Figura II-11, descrita por la ecuación $[\text{Zn}^{2+}] = 3,77 \cdot \text{Q}^{0,14}$ ($r=0,131$; $p<0,01$). Por tanto, para el Zn soluble se pone de manifiesto una débil correlación positiva entre concentración y caudal, al igual que para Fe^{2+} y Mn^{2+} . Los resultados obtenidos por BERNÁRDEZ et al. (2013) en los

ríos Sor, Mera y Landro concuerdan con esta tendencia de modo que valores del exponente b de la curva concentración- Q fueron positivos, y variaron entre $b=0,10$ (Mera) y $b=0,37$ (Sor).

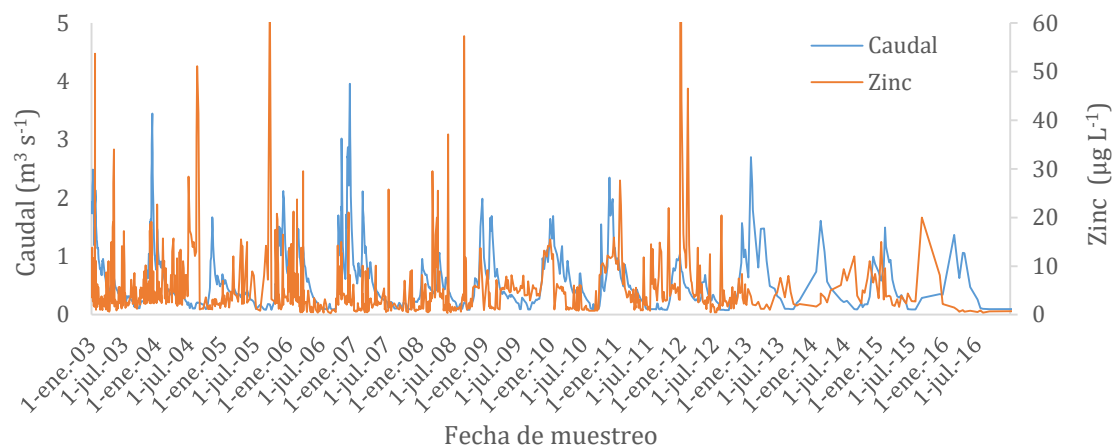


Figura 49: Evolución temporal de la concentración de Zn^{2+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

En la Figura 50 se observa que el comportamiento de las pérdidas acumulativas de Zn^{2+} en la cuenca del Río Valiñas no sigue una tendencia similar en los sucesivos los años estudiados. Así, en los años de 2016, 2007 y 2013, prácticamente no se producen incrementos en las pérdidas de Zn^{2+} , de modo que las curvas son muy planas, en los meses finales del año. Esto se debe a las bajas concentraciones de Zn^{2+} registradas. En aquellos años en que se miden concentraciones elevadas para algunos eventos, las curvas acumulativas presentan frecuentes discontinuidades, tanto en la estación húmeda como en la seca.

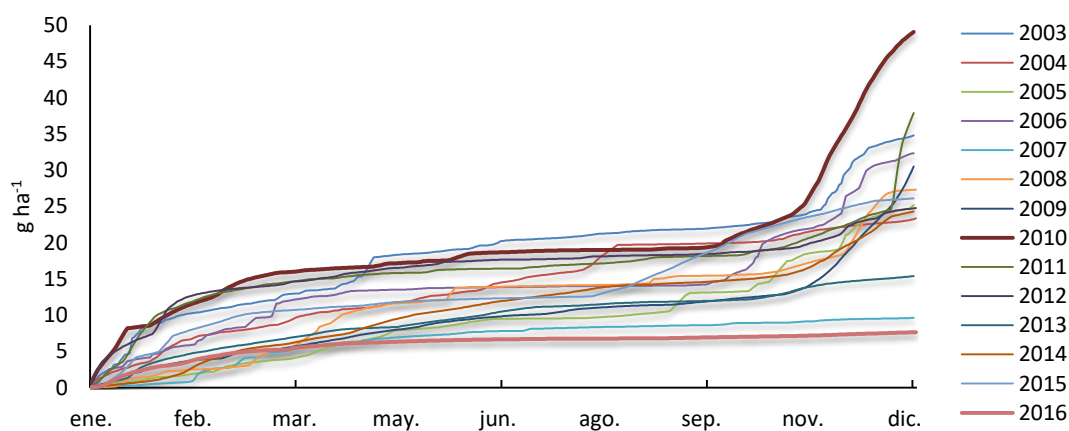


Figura 50: Pérdidas acumuladas de Zn^{2+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

A escala mensual, el valor más bajo de la pérdidas de Zn^{2+} fue de $0,04 \text{ g ha}^{-1}$, y se detectó en agosto de 2016; el más elevado fue de $15,56 \text{ g ha}^{-1}$, y se observó en diciembre de 2011 (Tabla 38). Excepto en 2007, 2013 y 2016 las mayores pérdidas de Zn^{2+} ocurren entre noviembre y enero o febrero. Sin embargo en todos los meses de algunos de los años estudiados, incluso en verano, se han medido pérdidas de Zn^{2+} mayores de 1 g ha^{-1} .

Tabla 38: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Zn^{2+} en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	8,91	2,05	1,97	2,36	3,33	1,33	0,78	0,87	0,32	1,11	6,25	5,51
2004	4,45	3,22	1,88	1,42	1,67	1,81	1,50	3,77	0,17	0,53	1,79	1,15
2005	1,43	1,31	1,33	2,37	1,83	1,25	0,09	0,55	3,00	2,52	4,65	4,88
2006	4,74	3,23	4,16	1,29	0,35	0,12	0,15	0,06	0,18	6,55	4,39	7,17
2007	0,53	2,17	2,54	1,12	0,84	0,58	0,45	0,21	0,16	0,34	0,46	0,22
2008	1,84	0,84	3,05	5,09	1,18	1,91	0,20	0,21	1,12	0,60	2,75	8,52
2009	2,95	1,19	1,53	1,64	1,48	1,02	0,85	0,66	0,57	0,90	5,70	12,34
2010	9,33	3,98	2,65	0,64	0,86	1,18	0,29	0,08	0,32	3,56	12,31	13,85
2011	10,12	2,99	1,51	0,90	0,48	0,40	0,51	0,64	0,58	1,01	3,16	15,56
2012	8,75	4,74	1,15	1,33	0,98	0,68	0,15	0,45	0,22	0,62	2,86	2,84
2013	3,64	1,81	1,46	1,24	0,88	1,35	0,87	0,49	0,20	0,79	1,83	0,80
2014	1,11	3,21	1,83	1,87	2,36	1,48	1,20	1,12	0,40	0,79	4,00	4,91
2015	4,95	4,23	1,51	0,59	0,74	0,28	0,21	2,05	4,00	3,83	2,35	1,36
2016	2,88	1,68	0,92	0,68	0,31	0,17	0,09	0,04	0,13	0,16	0,26	0,29

Cuando se consideran las pérdidas de Zn^{2+} por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de $20,17 \text{ g ha}^{-1}$, mientras que los menores con una media de $6,08 \text{ g ha}^{-1}$ corresponden a primavera y verano (Tabla 39).

Tabla 39: Variación de las pérdidas de Zn^{2+} (g ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	8,99	25,80	34,79
2004	10,33	13,02	23,35
2005	9,08	16,13	25,21
2006	2,15	30,23	32,38
2007	3,35	6,25	9,61
2008	9,70	17,60	27,30
2009	6,22	24,60	30,82
2010	3,38	45,68	49,05
2011	3,52	34,35	37,87
2012	3,81	20,95	24,76
2013	5,03	10,34	15,37
2014	8,43	15,85	24,28
2015	7,86	18,23	26,09
2016	1,43	6,20	7,63
Media	5,95	20,37	26,32

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de Zn^{2+} se observaron en 2010 y 2011, con valores de 49,05 y 37,87 g ha⁻¹, respectivamente; siendo 2007 y 2016, los años con menores valores, 7,63 y 9,61 g ha⁻¹, respectivamente (Tabla 39). Las pérdidas de Zn^{2+} durante los seis meses más secos tienen un valor medio del 26,32 % sobre el total anual. Sin embargo, estas cifras son muy variables y pueden fluctuar entre menos del 10 %, como en 2006 y 2009 o más de 35 % como en 2016 y 2011.

A escala anual, la correlación entre pérdidas de Zn^{2+} y precipitación ($r=0,118$) o con el drenaje ($r=0,144$) no fueron significativas. A escala mensual las correlaciones entre pérdidas de Zn^{2+} y precipitación son significativas ($r=0,468$; $p<0,01$) y lo mismo ocurre con el drenaje ($r=0,634$; $p<0,01$).

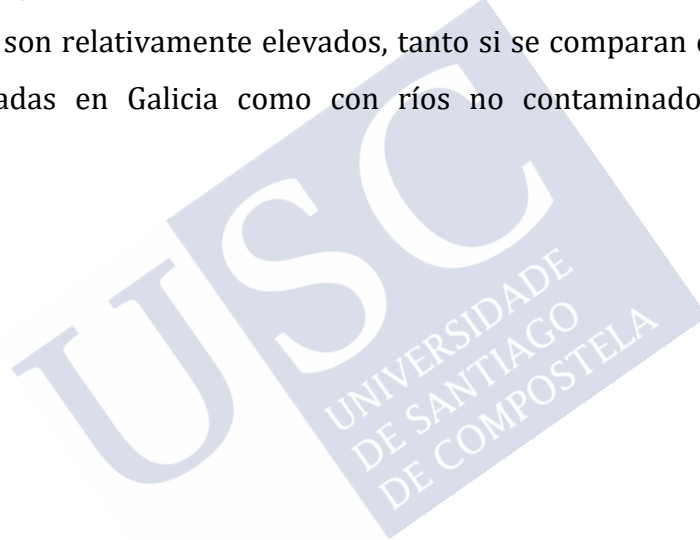
Los resultados observados en la presente tesis concuerdan con los descritos por SANDE FOUZ et al. (2005a), que no encontraron correlaciones significativas entre el Zn^{2+} y la precipitación, debido probablemente a la aplicación de residuos animales a los suelos (SANDE FOUZ et al., 2006).

La concentración de Zn soluble en el Río Valiñas presenta un amplio rango de variación entre valores mínimos (0,30 $\mu\text{g L}^{-1}$) y máximos (98,20 $\mu\text{g L}^{-1}$) con un valor medio de 5,14 $\mu\text{g L}^{-1}$. De acuerdo con los resultados obtenidos por ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ (1996) durante una campaña efectuada en los Ríos de la costa de Galicia, los valores de Zn soluble parecen oscilar entre 1,5 y 2 mg L⁻¹, lo que supondría niveles mucho más elevados que los medidos en este trabajo. Por otro lado, de acuerdo con BERNÁRDEZ et al., (2013) las concentraciones medias de Zn soluble en los ríos Mera, Sor y Landro son muy similares e independientes de la litología, cifrándose en 2,29 $\mu\text{g L}^{-1}$; dado que estos cursos de agua se consideran representativos de condiciones prístinas, se evidencia la posibilidad de aportes antrópicos que incrementen sustancialmente los niveles de Zn soluble en la cuenca del Valiñas. Por otra parte, PALLEIRO (2016) y PALLEIRO et al. (2016) como resultado de las medidas efectuadas en el Río Mero durante tres años, obtienen concentraciones mínimas y máximas de Zn soluble cifradas en 0,1 y 24,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, y valores medios de 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$. Por lo que respecta al Río Corbeira, SOTO VARELA (2017) y SOTO VARELA et al. (2017) durante un período de cuatro años, en cuatro puntos distintos, se obtuvieron concentraciones de Zn soluble que oscilaban entre 0,01 y 14,50 $\mu\text{g L}^{-1}$, y valores de la mediana que variaban entre 0,15

y $0,47 \mu\text{g L}^{-1}$. En definitiva, los resultados obtenidos en los estudios más recientes, es decir, aquellos publicados a partir de 2013, indican concentraciones medias y máximas de Zn soluble notablemente inferiores a las obtenidas en el Río Valiñas.

A escala global, los valores medios de Zn soluble ascienden a $0,60 \mu\text{g L}^{-1}$, siendo del orden de 8 veces inferiores a los obtenidos en el Río Valiñas; sin embargo los valores medios para cursos de agua de diferente extensión localizados en los cinco continentes presentan una enorme variabilidad, desde $0,04$ hasta $27,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (GAILLARDET et al., 2005); en esta serie de datos, las concentraciones más elevadas corresponden a cuencas sobre litologías con minerales ricos en Zinc, localizadas en la región de Harz (Alemania).

En síntesis, los valores medios de Zn soluble medidos en el cierre de la cuenca del Río Valiñas, son relativamente elevados, tanto si se comparan con los de otras cuencas estudiadas en Galicia como con ríos no contaminados de los cinco continentes.



5.1.3.12 Aluminio (Al^{3+})

La concentración media de Al^{3+} en aguas superficiales del Río Valiñas se cifró en $14,02 \mu\text{g L}^{-1}$ para los 14 años estudiados, oscilando entre $1,97 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2016 y $26,64 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2005. Considerando eventos individuales, la concentración presenta un rango que oscila, entre $0,31 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2004 y $201,00 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2006. Por tanto, el valor máximo es aproximadamente 670 veces mayor que el valor mínimo.

En todos los años la mediana fue inferior a la media. El coeficiente de variación (CV) ha sido de 102 % en promedio, este valor tan elevado es del mismo orden de magnitud que el del Zn^{2+} en esta cuenca (Tabla 40). Los valores del Al^{3+} a escala anual oscilan entre 61 % y 153 %.

Tabla 40: Estadística descriptiva de las concentraciones de Al^{3+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.

Al^{3+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV(%)
2003	193	23,07	15,80	22,60	1,20	144,00	98
2004	113	12,78	10,10	11,13	0,31	57,10	87
2005	56	26,64	13,20	29,30	4,21	149,00	110
2006	115	23,16	15,70	28,70	0,80	201,00	124
2007	83	13,08	6,50	20,00	0,66	103,00	153
2008	90	8,82	6,32	10,30	0,42	54,50	117
2009	60	18,00	14,05	15,20	1,92	71,00	84
2010	63	7,91	6,89	8,12	1,00	41,70	102
2011	70	15,36	9,95	15,10	1,50	78,30	98
2012	70	12,14	7,62	13,50	0,69	73,00	112
2013	22	13,58	9,27	17,91	1,40	70,90	132
2014	20	13,04	10,40	8,69	4,60	39,90	67
2015	19	6,68	5,40	5,59	0,92	24,00	84
2016	10	1,97	1,34	1,20	1,00	4,54	61
Media	70	14,02	9,47	14,81	1,47	79,42	102

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 51 se presenta la evolución temporal de los caudales y de la concentración de Al^{3+} en el Río Valiñas. Las concentraciones de Al^{3+} tienden a aumentar durante episodios de caudal elevado y viceversa. Por tanto, los resultados obtenidos para las concentraciones de Al^{3+} evidencian una cierta estacionalidad.

Para el Al^{3+} , se obtuvo la siguiente relación de potencia entre concentración de las formas solubles y caudal (Q): $[\text{Al}^{3+}] = 14,38 \cdot \text{Q}^{0,50}$ ($r=0,437$; $p<0,01$), que puede observarse en el Anexo II, Figura II-12. En consecuencia, el Al^{3+} es el metal pesado cuya concentración presenta un mayor incremento en función del Q, de entre los estudiados en el Río Valiñas. De acuerdo con BERNÁRDEZ et al. (2013) en los ríos Sor, Mera y Landro, la concentración de Al^{3+} también aumenta en función del Q siguiendo una relación de potencia, de modo que los valores del exponente b son positivos y están comprendidos entre $b=0,19$ (Mera) y $b=0,40$ (Sor). También, se

observó una correlación lineal positiva entre Q y la concentración de Al^{3+} ($r=0,420$; $p<0,01$).

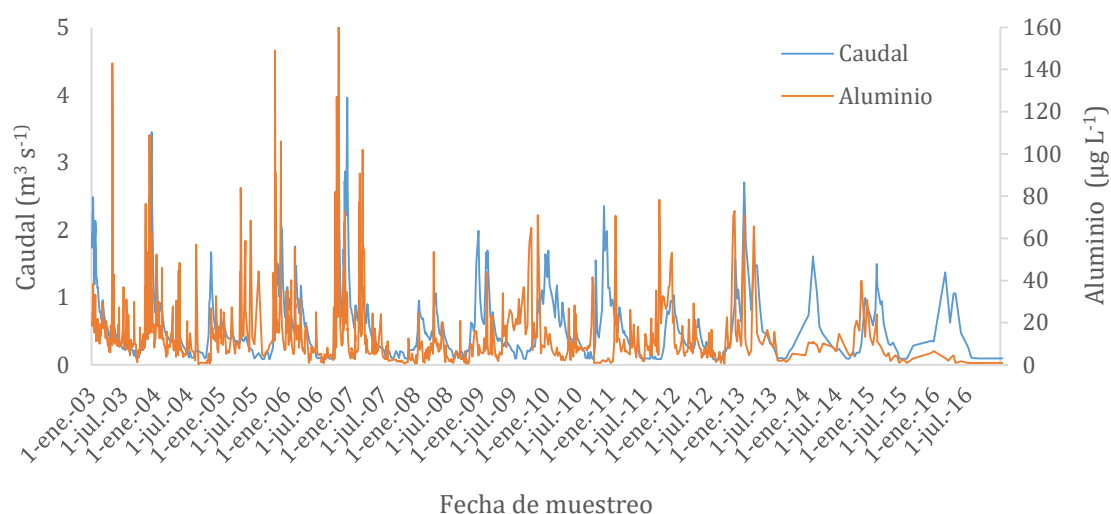


Figura 51: Evolución temporal de la concentración de Al^{3+} y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

En la Figura 52 se observa que las pérdidas acumulativas de Al^{3+} en la cuenca del Río Valiñas se caracterizan por la presencia de una fase sin apenas incrementos durante la estación seca. En consecuencia, durante la mayor parte de los años se aprecia una meseta plana que abarca varios meses.

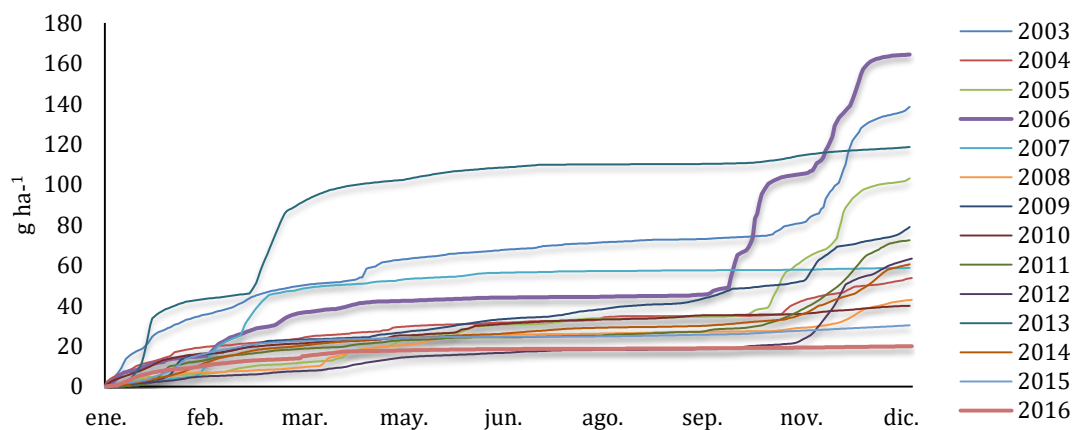


Figura 52: Pérdidas acumuladas de Al^{3+} en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

A escala mensual, el valor más bajo de pérdida de Al^{3+} para todo el período de estudio se detectó en agosto de 2016 con $0,08 \text{ g ha}^{-1}$ y el valor más elevado con $56,63 \text{ g ha}^{-1}$ se observó en octubre de 2006 (Tabla 41). Las mayores pérdidas ocurren entre los meses de octubre a marzo en donde se han registrado cifras

superiores a 10 g ha⁻¹ durante algunos de los años estudiados. Por el contrario, en junio, julio, agosto y septiembre las pérdidas han sido inferiores a 5,00 g ha⁻¹ durante todos los años estudiados.

Tabla 41: Pérdidas mensuales (g ha⁻¹) de Al³⁺ en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	29,95	9,63	10,53	8,68	5,83	3,11	2,90	1,74	0,75	3,32	27,53	34,48
2004	16,05	4,92	3,40	2,74	3,47	1,15	0,95	2,14	0,09	0,78	10,97	7,10
2005	5,35	3,19	3,41	6,97	7,06	4,64	2,35	0,97	0,72	11,37	35,29	21,84
2006	13,72	11,46	11,63	5,16	1,35	0,99	0,29	0,44	0,81	56,63	31,94	30,22
2007	3,90	20,11	24,52	2,75	2,77	2,33	0,67	0,26	0,26	0,18	0,52	0,49
2008	5,38	2,27	2,03	9,36	4,78	1,88	0,33	0,52	0,61	0,55	4,68	10,58
2009	7,08	11,71	4,54	1,42	4,25	4,48	3,14	3,78	3,88	6,01	19,45	9,42
2010	14,05	3,95	3,38	1,62	3,27	4,78	1,71	0,83	1,66	0,39	2,06	2,25
2011	10,26	5,25	3,23	2,65	2,26	0,80	0,60	1,10	1,50	4,63	18,68	21,51
2012	3,07	2,60	2,09	4,41	3,23	1,33	1,33	0,22	0,28	2,21	27,67	14,92
2013	39,56	5,63	46,15	9,36	4,67	3,10	1,45	0,17	0,17	1,82	4,46	2,06
2014	5,73	9,92	4,59	3,04	1,49	1,46	2,52	0,70	0,72	2,66	11,16	16,53
2015	8,25	10,93	3,45	0,98	0,86	0,18	0,13	0,33	0,62	1,25	1,65	1,72
2016	8,50	3,73	2,90	2,49	0,61	0,34	0,14	0,08	0,19	0,22	0,37	0,41

Cuando se consideran las pérdidas de Al³⁺ por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de 61,7 g ha⁻¹, mientras que los menores con una media de 13,0 g ha⁻¹ se observaron durante primavera y verano (Tabla 42).

Tabla 42: Variación de las pérdidas de Al³⁺ (g ha⁻¹) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	23,00	115,45	138,45
2004	10,54	43,23	53,76
2005	22,71	80,47	103,18
2006	9,02	155,59	164,61
2007	9,05	49,71	58,76
2008	17,50	25,48	42,98
2009	20,95	58,21	79,16
2010	13,89	26,07	39,96
2011	8,91	63,55	72,46
2012	10,80	52,55	63,35
2013	18,93	99,66	118,59
2014	9,93	50,60	60,53
2015	3,09	27,25	30,34
2016	3,86	16,12	19,97
Media	13,01	61,71	74,72

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de Al³⁺ se observaron en 2006 y 2003, con valores de 164,61 g ha⁻¹ y 138,45 g ha⁻¹, respectivamente; siendo 2016 y 2015, los años con menores valores, 19,97 g ha⁻¹ y 30,34 g ha⁻¹,

respectivamente (Tabla 42). Las pérdidas de Al^{3+} durante los seis meses más secos tienen un valor medio del 19,45 % sobre el total anual. No se observó una correlación significativa entre la precipitación y las pérdidas de Al^{3+} , y tampoco entre el caudal y las pérdidas de Al^{3+} , en el Río Valiñas.

A escala anual no se obtuvo correlaciones significativas entre la exportación de Al^{3+} y la precipitación ($r=0,381$) o con el drenaje ($r=0,418$). Sin embargo a escala mensual, se observó que se incrementan la correlación tanto para la precipitación ($r=0,646$, $p<0,01$) como para el drenaje ($r=0,698$; $p<0,01$).

El metal Al soluble en el Río Valiñas presenta un amplio rango de variación solamente superado por el Fe soluble, de modo que oscila entre 0,31 y 201,00 mg L^{-1} , siendo el valor medio 14,02 mg L^{-1} . Según BERNÁRDEZ et al., (2013) las concentraciones medias de Al soluble en los Ríos Mera, Sor y Landro oscilan entre 8,1 y 151,1 mg L^{-1} , y son dependientes de la litología, de modo que los valores más bajos se registraron en el Mera, cuya cuenca se caracteriza por la presencia de rocas básicas y ultrabásicas, más pobres en Al^{3+} que las rocas graníticas o esquistosas presentes en otras cuencas. En el Río Mero, PALLEIRO (2016) y PALLEIRO et al. (2016) determinaron concentraciones mínimas y máximas de Al soluble de 1,8 y 211,0 mg L^{-1} respectivamente, con un valor medio de 23,0 mg L^{-1} . Por tanto, en este río los valores medios son del orden de un 35 % superiores a los del Río Valiñas. Por otro lado, en el Río Corbeira, SOTO VARELA (2017) y Soto VARELA et al. (2017) obtuvieron, durante un período de tres años, concentraciones de Al soluble que oscilaban entre 4,1 mg L^{-1} y 197,5 mg L^{-1} , mientras que los valores de la mediana, en cuatro puntos diferentes, fluctuaban entre 10,2 mg L^{-1} y 16,7 mg L^{-1} .

A escala global, los valores medios estimados para el Al soluble ascienden a 32 mg L^{-1} , por lo que son aproximadamente dos veces superiores a los obtenidos en el Río Valiñas; además, los valores medios para cursos de agua de diferente extensión localizados en los cinco continentes presentan una enorme variabilidad, fluctuando entre 0,5 mg L^{-1} , en el Amazonas, y 1080 mg L^{-1} , en la región del Harz, Alemania (GAILLARDET et al., 2005).

En síntesis, los valores medios de Al soluble obtenidos en el cierre de la cuenca del Río Valiñas, son inferiores a los estimados ríos no contaminados de los cinco continentes y a los medidos en algunas cuencas de Galicia, exceptuando las que atraviesan terrenos con rocas máficas y ultramáfica.

5.1.3.13 Vanadio (V)

Si se tienen en cuenta las 984 muestras analizadas, la concentración media de vanadio (V) soluble en aguas superficiales del Río Valiñas se cifró en $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$, oscilando entre $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2016 y $0,91 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2003. Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue de $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2007, y la máxima fue de $34 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2003 (Tabla 43). En 2003, durante cuatro fechas sucesivas se obtuvieron concentraciones de V soluble anómalamente elevadas, muy superiores a los límites de potabilidad sugeridos por algunas administraciones (SCHELESINGER et al., 2017). Los datos anómalos corresponden a finales de julio, de modo que el día 26 se midieron $34 \mu\text{g L}^{-1}$, el día 27, $13 \mu\text{g L}^{-1}$, el día 29, $33 \mu\text{g L}^{-1}$ y el día 31, $32 \mu\text{g L}^{-1}$. Las concentraciones de V soluble en las fechas inmediatamente anteriores y posteriores a estos eventos singulares presentaron concentraciones muy inferiores, que se pueden considerar como normales para la serie temporal estudiada. Si se exceptúan estos cuatro eventos con concentraciones extraordinarias, el rango de V soluble en las 980 muestras restantes osciló entre $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1,12 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabla 43: Estadística descriptiva de las concentraciones de V soluble ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas del Río Valiñas.

Vsoluble	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	0,91	0,30	4,10	0,10	34,00	457
2004	113	0,21	0,17	0,14	0,10	0,79	62
2005	56	0,34	0,31	0,18	0,11	1,01	51
2006	115	0,30	0,28	0,11	0,14	0,78	38
2007	83	0,25	0,21	0,13	0,08	0,89	52
2008	90	0,52	0,50	0,17	0,18	1,09	32
2009	60	0,26	0,25	0,08	0,14	0,56	32
2010	63	0,19	0,18	0,05	0,10	0,32	24
2011	70	0,22	0,21	0,07	0,11	0,46	32
2012	70	0,18	0,17	0,05	0,10	0,35	27
2013	22	0,22	0,19	0,12	0,13	0,65	56
2014	20	0,17	0,17	0,04	0,12	0,26	23
2015	19	0,16	0,16	0,03	0,12	0,23	17
2016	10	0,14	0,14	0,03	0,11	0,20	19
Media	70	0,29	0,23	0,38	0,12	2,97	66

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

La media anual de V soluble en 2003, prescindiendo de las cuatro muestras con fuerte contaminación del agua, asciende a $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$ y es del mismo orden de magnitud que la de los años 2004 a 2016, que osciló entre $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ (2016) y $0,52 \mu\text{g L}^{-1}$ (2008). Al efectuar esta corrección, la media para los 14 años estudiados disminuye de $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$.

El coeficiente de variación (CV) para el conjunto de muestras alcanzó 457 %, como consecuencia de los valores excepcionales de los cuatro eventos con fuerte contaminación; en estas condiciones el CV promedio durante los 14 años estudiados se cifra en 66 % (Tabla 43). Sin embargo, al prescindir de los cuatro eventos singulares durante 2003, se obtiene un CV de 55,9 % comparable al de los restantes años que osciló entre 17 % (2015) y 62 % (2004). Una vez efectuada esta corrección el CV promedio desciende de 66 % a 37,2 %.

En la Figura 53 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de V soluble en las aguas superficiales del Río Valiñas. Tras las elevadas concentraciones de V soluble registradas en julio de 2003, que superaron $30 \mu\text{g L}^{-1}$, en los años sucesivos no se apreciaron picos superiores a $1,10 \mu\text{g L}^{-1}$.

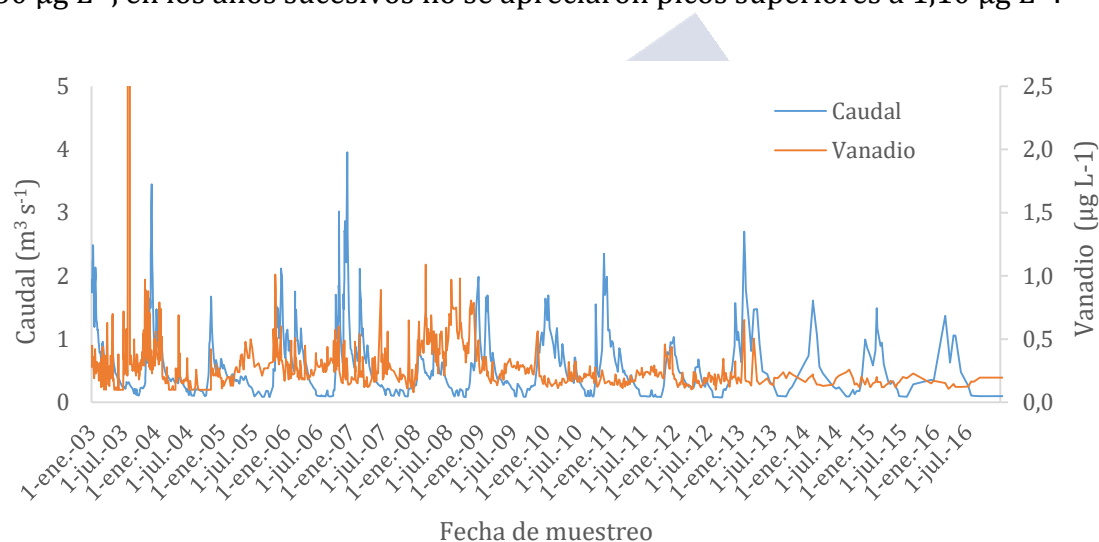


Figura 53: Evolución temporal de la concentración de V soluble y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

En general, se observó una clara dependencia estacional entre caudal (Q) y concentración de V soluble durante todo el período estudiado; no obstante, a partir de 2006 se aprecia una cierta tendencia a registrar valores más elevados de V soluble en la estación seca y más bajos en la estación húmeda durante algunos años (Figura 53). Teniendo en cuenta el conjunto de datos obtenidos, es decir incluyendo los eventos anómalos, las concentraciones de V soluble y el Q presentaron una relación de potencia muy débil, como se observa en el Anexo II, Figura II-13, que viene dada por la ecuación: $[V_{\text{soluble}}] = 0,256 \cdot Q^{0,05}$ ($r = 0,076$; $p < 0,05$). Por lo tanto, la relación entre concentración de V soluble y el Q puede considerarse constante, a pesar de los valores anómalamente elevados medidos durante los eventos

contaminantes. Los resultados obtenidos por BERNÁRDEZ et al. (2013) en los ríos Sor, Mera y Landro, por el contrario, pusieron de manifiesto un importante efecto de dilución del V soluble a caudales elevados, de modo que valores del exponente b de la curva concentración- Q fueron negativos, y oscilaron entre $b = -0,32$ (Mera) y $b = -0,65$ (Sor).

En la Figura 54 se observa el comportamiento de las pérdidas acumulativas de V soluble en la cuenca del Río Valiñas, en la que destaca el incremento excepcional en julio de 2003, que ascendió a $1,54 \text{ g ha}^{-1}$. Durante los restantes meses, solamente agosto de 2003 y diciembre de 2006 presentan pérdidas superiores a $0,50 \text{ g ha}^{-1}$. Por otro lado septiembre es el único mes en que las pérdidas no superaron $0,10 \text{ g ha}^{-1}$. Si se exceptúa 2003, durante el resto de los años las pérdidas de V soluble fueron más elevadas en los meses invernales en comparación con los estivales. Por tanto, las pérdidas acumulativas de V soluble presentaron un patrón similar al de otros metales pesados.

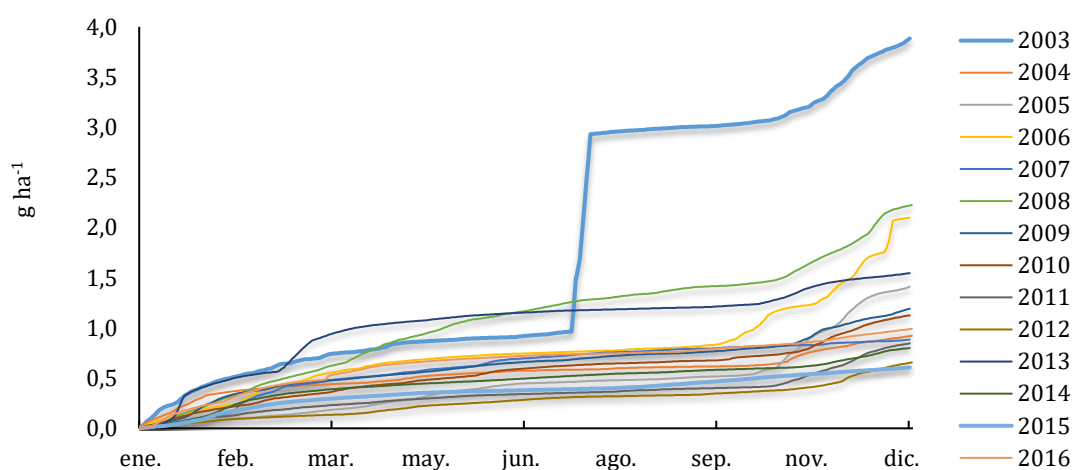


Figura 54: Pérdidas acumuladas de V soluble en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

A escala mensual y prescindiendo de 2003, el valor más elevado de pérdida de V soluble para todo el período de estudio se detectó en diciembre de 2006 con $0,64 \text{ g ha}^{-1}$. El valor más bajo con $0,03 \text{ g ha}^{-1}$ corresponde a julio y septiembre de 2004 (Tabla 44).

Tabla 44: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de V soluble en la cuenca del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	0,42	0,16	0,16	0,10	0,05	0,03	1,54	0,53	0,03	0,09	0,36	0,42
2004	0,32	0,09	0,04	0,04	0,06	0,03	0,01	0,02	0,01	0,04	0,16	0,10
2005	0,06	0,05	0,06	0,09	0,11	0,07	0,03	0,02	0,03	0,13	0,45	0,31
2006	0,19	0,19	0,17	0,11	0,05	0,03	0,02	0,03	0,04	0,35	0,28	0,64
2007	0,11	0,23	0,14	0,06	0,07	0,09	0,05	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
2008	0,21	0,23	0,17	0,24	0,19	0,11	0,12	0,07	0,07	0,08	0,31	0,41
2009	0,22	0,16	0,09	0,06	0,06	0,06	0,04	0,04	0,03	0,05	0,22	0,16
2010	0,17	0,10	0,09	0,08	0,07	0,08	0,04	0,02	0,02	0,06	0,21	0,17
2011	0,10	0,07	0,06	0,05	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,20	0,21
2012	0,06	0,04	0,03	0,05	0,06	0,04	0,03	0,01	0,02	0,03	0,11	0,16
2013	0,41	0,14	0,38	0,12	0,06	0,04	0,03	0,02	0,02	0,08	0,18	0,07
2014	0,12	0,19	0,08	0,04	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03	0,02	0,08	0,12
2015	0,09	0,13	0,07	0,04	0,03	0,01	0,01	0,03	0,05	0,05	0,04	0,04
2016	0,23	0,18	0,12	0,11	0,05	0,03	0,02	0,01	0,04	0,04	0,07	0,08

Cuando se consideran las pérdidas de V soluble por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de $0,94 \text{ g ha}^{-1}$, mientras que los menores, con una media de $0,44 \text{ g ha}^{-1}$, corresponden a la primavera y el verano (Tabla 45). Por término medio, en la estación seca se exporta el 27,92% del total anual.

Tabla 45: Variación de las pérdidas de V soluble (g ha^{-1}) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	2,27	1,61	3,88
2004	0,18	0,74	0,92
2005	0,34	1,08	1,41
2006	0,28	1,82	2,10
2007	0,32	0,56	0,88
2008	0,80	1,43	2,22
2009	0,29	0,91	1,20
2010	0,32	0,81	1,12
2011	0,17	0,67	0,85
2012	0,21	0,44	0,66
2013	0,28	1,26	1,55
2014	0,20	0,60	0,80
2015	0,17	0,43	0,61
2016	0,27	0,72	0,99
Media	0,44	0,94	1,37

A escala anual las mayores pérdidas acumuladas de V soluble se observaron en 2003 y 2008, con $3,88$ y $2,22 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente; siendo 2015 ($0,61 \text{ g ha}^{-1}$) y 2012 ($0,66 \text{ g ha}^{-1}$) los años con menores valores acumulados (Tabla 45). No se descarta el aporte de V soluble por vertidos desde plantas industriales durante años posteriores a 2003.

Si se exceptúa 2003, las pérdidas medias anuales de V soluble se reducen a $1,18 \text{ g ha}^{-1}$, siendo las exportaciones estacionales de $0,29 \text{ g ha}^{-1}$ en primavera y verano, mientras que en otoño e invierno se alcanzan $0,88 \text{ g ha}^{-1}$. Por tanto, entre 2004 y 2016, en la estación seca se exporta el 25,56 % del total anual.

A escala anual, el V presenta correlaciones positivas y significativas con la precipitación ($r=0,595$; $p<0,05$) y con el caudal ($r=0,536$; $p<0,05$). Estas correlaciones también fueron significativas a escala mensual, tanto con la precipitación ($r=0,434$; $p<0,01$) como con el caudal ($r=0,517$; $p<0,01$).

Si se exceptúan las cuatro muestras con valores anómalos, la concentración de V soluble en el Río Valiñas oscila entre $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1,12 \mu\text{g L}^{-1}$, con un valor medio $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$; esta media es ligeramente inferior a los $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$ que se obtienen cuando se consideran todas las muestras. Son escasos los trabajos previos en Galicia en los que se haya medido el V soluble en aguas superficiales; BERNÁRDEZ et al., (2013) en los ríos Mera, Sor y Landro midieron concentraciones de V soluble que oscilan entre $0,45 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1,15 \mu\text{g L}^{-1}$. A escala global, los valores medios estimados para el V soluble se cifran en $0,71 \mu\text{g L}^{-1}$ y los valores medios para cursos de agua de diferente extensión localizados en los cinco continentes varían entre $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$, en cuencas con aguas prístinas de Canadá, y $2,85 \mu\text{g L}^{-1}$, en el Río Sena (Francia), tras drenar áreas industriales. Por tanto, prescindiendo de los cuatro valores anómalos, las concentraciones de V soluble medidas en el cierre de la cuenca del Río Valiñas, son inferiores a las estimaciones medias para ríos de los cinco continentes.

5.1.3.14 Silicio (Si)

La concentración media de silicio soluble (Si) en las aguas superficiales del Río Valiñas se cifró en 5,98 mg L⁻¹ para los 14 años estudiados, las concentraciones de este elemento oscilaron entre 2,71 mg L⁻¹ en el año 2016 y 7,35 mg L⁻¹ en 2008 (Tabla 46). Considerando eventos individuales, la concentración mínima se observó en 2004 con 1,30 mg L⁻¹ y la máxima en 2011 con 9,99 mg L⁻¹ (Tabla 46).

Para todos los años de estudio, el coeficiente de variación (CV) promedio ha sido de 22 % en Los CV oscilan entre 10 % y 40 % (Tabla 46).

Tabla 46: Estadística descriptiva de las concentraciones de Silicio (mg L⁻¹) en las aguas del Río Valiñas.

Si	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2003	193	5,77	5,60	1,19	2,90	8,30	22
2004	113	5,43	5,47	1,22	1,30	8,30	22
2005	56	5,20	4,93	1,50	2,74	9,50	29
2006	115	6,18	6,00	1,04	3,30	8,50	17
2007	83	6,48	6,40	1,32	3,10	9,50	20
2008	90	7,35	7,40	0,96	4,60	9,80	13
2009	60	7,11	7,19	0,71	5,32	8,44	10
2010	63	6,37	7,04	1,83	1,49	8,87	29
2011	70	6,77	7,15	1,70	2,20	9,99	25
2012	70	5,76	6,15	1,34	1,99	7,63	23
2013	22	6,01	6,14	1,08	3,70	8,35	18
2014	20	6,16	6,22	1,23	3,40	8,18	19
2015	19	6,35	6,40	1,31	3,14	8,58	20
2016	10	2,71	2,27	1,13	1,44	5,18	40
Media	70	5,98	6,03	1,25	2,90	8,51	22

En la Figura 55 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Si soluble en las aguas superficiales del Río Valiñas. Se muestra que las mayores concentraciones se producen durante episodios de caudal bajo, y las menores concentraciones están asociadas, en general, a caudales pico. No obstante durante algunos eventos que corresponden a la primavera o a finales de verano, con caudales relativamente bajos, se observan concentraciones puntuales de silicio relativamente bajas. En general, los CVs de Si soluble son más elevados que los de cationes como Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ y Na⁺, lo que pone de manifiesto un importante componente estacional en las concentraciones de silicio medidas en el Río Valiñas.

La concentración de Si soluble y el caudal (Q) presentaron una relación potencial negativa, de acuerdo a la siguiente expresión: [Si]=5,41*Q^{-0,12} (r=0,385;

$p < 0,01$) como se aprecia en el Anexo II, Figura II-14. Por tanto, el Si soluble se comporta de modo similar al Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , mostrando una tendencia a presentar valores elevados en la estación seca y un efecto de dilución en la estación húmeda. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por numerosos autores (NEAL et al., 2005; TUBAÑA y HECKMAN, 2015; BOTTER et al., 2019). Se admite que el origen del Si soluble es mayoritariamente geogénico, originándose por hidrólisis; además, el tiempo de residencia es un factor importante, de modo que las aguas subterráneas, cuya contribución al caudal aumenta en la época seca, son más ricas en Si soluble que las aguas de la zona no saturada. Por otro lado, TUBAÑA y HECKMAN (2015) han puesto de manifiesto que las diatomeas pueden contribuir a la disminución del Si soluble particularmente en la estación cálida. De acuerdo con BERNÁRDEZ et al. (2013) en los ríos Sor, Mera y Landro, la concentración de Si soluble también disminuye en función del Q según una relación de potencia, de modo que los valores del exponente b son negativos y muy similares para estos tres ríos, estando comprendidos entre $b = -0,144$ (Mera) y $b = -0,173$ (Landro). El Si soluble y el Q también presentaron una correlación lineal negativa y significativa ($r = 0,426$; $p < 0,01$) en el Río Valiñas.

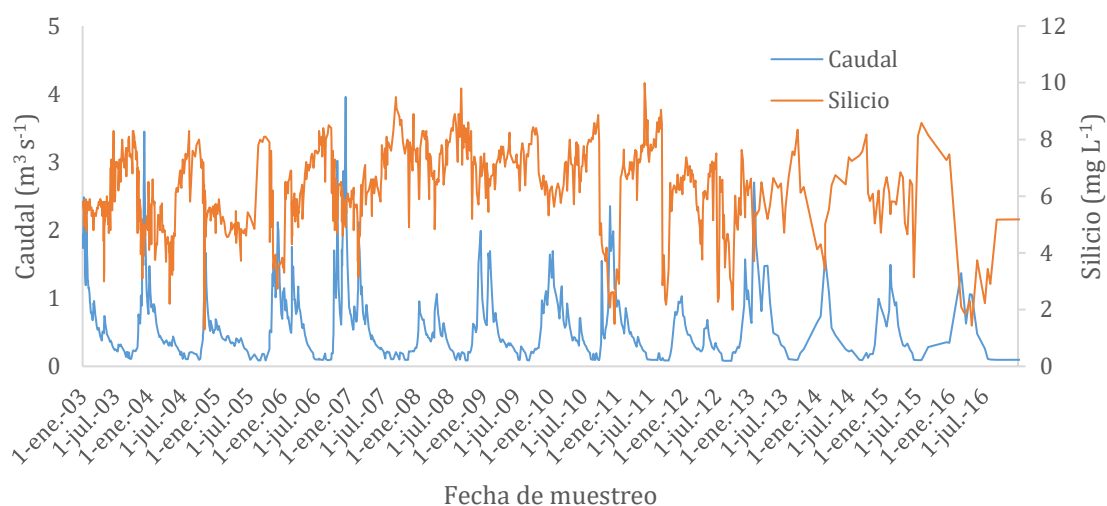


Figura 55: Evolución temporal de la concentración de silicio y el caudal en aguas del Río Valiñas durante el período de estudio.

En la Figura 56 se observa que el comportamiento de las pérdidas acumulativas de Si soluble en la cuenca del Río Valiñas sigue una tendencia similar durante todos los años de estudio, con la típica forma sigmoidal que indica exportaciones más elevadas durante el período invernal. No obstante en la época

estival también se aprecian pérdidas de Si soluble, de modo que la forma de las curvas no es totalmente horizontal.

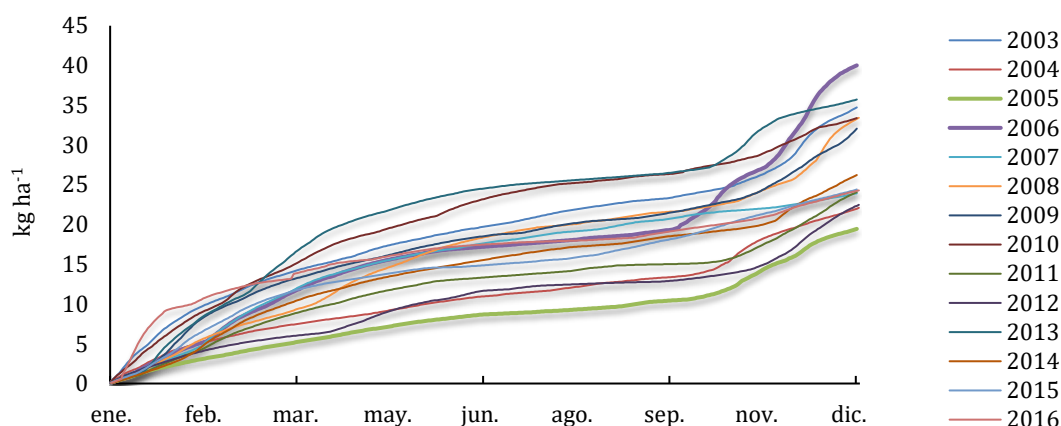


Figura 56: Pérdidas acumuladas de silicio en aguas del Río Valiñas en los años de estudio.

A escala mensual, el valor más bajo de pérdida de silicio para todo el período de estudio se detectó en el mes de septiembre de 2011 con $0,30 \text{ kg ha}^{-1}$ y el más elevado ($9,45 \text{ kg ha}^{-1}$) se observó en enero de 2016 (Tabla 47). Entre octubre y abril, las pérdidas de silicio pueden ser mayores de $4,0 \text{ kg ha}^{-1}$. En julio, agosto y noviembre fueron inferiores a $1,7 \text{ kg ha}^{-1}$ durante todos los años estudiados.

Tabla 47: Concentraciones mensuales del silicio (kg ha^{-1}) del Río Valiñas.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2003	7,60	3,50	3,00	1,97	2,10	1,45	1,50	1,34	0,85	1,49	3,87	6,04
2004	4,10	1,90	1,46	1,08	1,35	1,05	0,71	1,04	0,69	2,52	3,72	2,47
2005	2,30	1,47	1,42	1,35	1,27	0,88	0,43	0,50	0,85	1,67	3,85	3,52
2006	3,77	3,90	4,00	2,91	1,81	0,88	0,61	0,69	0,85	5,80	6,27	8,64
2007	3,23	4,32	4,19	2,72	1,83	1,26	1,12	0,91	1,11	1,03	0,79	1,41
2008	3,49	3,50	2,29	3,75	3,10	2,21	1,39	0,88	1,00	1,24	3,01	7,57
2009	4,71	5,38	3,12	2,05	1,87	1,37	1,06	1,02	0,91	1,58	3,70	5,45
2010	6,67	4,21	4,04	3,45	2,18	2,51	1,69	0,84	0,75	1,51	2,76	2,77
2011	2,92	3,17	2,69	1,99	1,67	0,86	0,59	0,82	0,30	0,75	3,65	4,66
2012	3,01	1,86	1,14	1,61	2,49	1,52	0,70	0,31	0,27	1,02	3,27	5,28
2013	5,45	4,87	6,00	4,23	2,32	1,59	0,83	0,58	0,61	2,29	5,11	1,84
2014	2,61	4,20	3,48	2,17	1,70	1,31	1,24	0,76	1,04	0,85	2,82	4,03
2015	3,95	4,41	3,27	1,54	1,20	0,45	0,63	1,00	1,63	2,15	2,11	2,05
2016	9,45	2,41	1,98	1,60	1,27	0,76	0,39	0,31	0,97	1,12	1,90	2,11

En la cuenca del Río Valiñas, cuando se consideran las pérdidas de Si soluble por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno,

con una media de 20,3 kg ha⁻¹, mientras que los menores, con una media de 8 kg ha⁻¹, se observaron durante primavera y verano (Tabla 48).

Tabla 48: Variación de las pérdidas de silicio (kg ha⁻¹) en las aguas del Río Valiñas por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2003	9,22	25,51	34,73
2004	5,93	16,17	22,10
2005	5,28	14,22	19,50
2006	7,74	32,38	40,12
2007	8,94	14,98	23,92
2008	12,32	21,10	33,42
2009	8,27	23,94	32,22
2010	11,43	21,96	33,38
2011	6,24	17,83	24,07
2012	6,90	15,58	22,48
2013	10,15	25,57	35,72
2014	8,23	17,99	26,22
2015	6,46	17,94	24,41
2016	5,31	18,98	24,28
Media	8,03	20,30	28,33

A escala anual, por término medio, la exportación de Si soluble supone 28,33 kg ha⁻¹ durante los 14 años estudiados. Las mayores pérdidas acumuladas de silicio soluble se observaron en 2006 y 2013 con valores de 40,1 y 35,7 kg ha⁻¹, respectivamente (Tabla 48); siendo 2005 y 2004 los años con menores valores, 19,5 y 22,1 kg ha⁻¹, respectivamente (Tabla 48) y coincidiendo con los menores valores de precipitación anual (Tabla 5). Las pérdidas durante los seis meses más secos superan un 28,3% del total.

Las pérdidas de Si soluble a escala anual, presentan correlaciones positivas con la precipitación ($r=0,760$; $p<0,01$) y el caudal ($r=0,753$; $p<0,01$). A escala mensual, dichas correlaciones también fueron significativas, tanto para la precipitación ($r=0,652$; $p<0,01$) como para el caudal ($r=0,908$; $p<0,01$).

Dado que el silicio es, tras el O₂, el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, el nivel silicio soluble en aguas continentales depende de la composición del suelo y la roca subyacente, pero también está afectado por otros factores, en particular el clima y la vegetación. Se admite que la principal fuente de silicio soluble es la meteorización, destacando la importancia de las formas amorfas de sílice en el suelo y la roca, que se solubilizan a una velocidad muy superior a la del cuarzo. Además, la concentración de Si soluble en aguas naturales también está afectada por procesos biológicos, aunque en una proporción relativamente poco importante; esto se debe a que organismos vivos como las diatomeas extraen Si

particularmente durante la primavera y el verano y, además, muchas especies vegetales producen fitolitos, que tras completar el ciclo vegetativo se incorporan al suelo y pueden ser mineralizados con cierta rapidez.

La concentración de Si soluble en el Río Valiñas osciló entre 1,30 mg L⁻¹ y 9,99 mg L⁻¹, con un valor medio de 5,98 mg L⁻¹. Estos valores son del mismo orden de magnitud que los encontrados por otros autores en cuencas con contenidos elevados o medios de silicio bajo clima templado-húmedo. Por ejemplo, BERNÁRDEZ et al. (2013) obtuvieron concentraciones medias de 8,63 y 9,98 mg L⁻¹ en los ríos Landro y Mera, respectivamente, que discurren por terrenos con predominio de rocas metamórficas de composición granítica; sin embargo en el Río Sor, en el que se encuentran rocas básicas y ultrabásicas con menos contenido en feldespatos y poco cuarzo, el silicio soluble osciló entre 3,65 y 6,69 mg L⁻¹. En el Reino Unido, NEAL et al. (2005) determinaron concentraciones medias de silicio soluble comprendidas entre 0,7 y 7,6 mg L⁻¹, con un rango de valores mínimos y máximos comprendido entre 0 mg L⁻¹ y 19 mg L⁻¹. Por tanto, los valores medios de Si soluble medidos en el cierre de la cuenca del Río Valiñas son relativamente elevados, tanto si se comparan con los de otras cuencas estudiadas en Galicia como con ríos no contaminados de los cinco continentes.

5.2 MICROCUENCA DE O ABELAR

5.2.1 Evolución estacional de la precipitación

Según los datos registrados en la estación instalada en la microcuenca estudiada, los años con más días de lluvia fueron 2010 y 2008, alcanzando los 218 y 215 días respectivamente (Tabla 49). Por el contrario, los años con menos días de lluvia fueron 2016 y 2007, con 176 y 180 días de lluvia respectivamente. A escala mensual, en general, se observa que en verano (junio a septiembre) se reduce el número de días de lluvia con respecto a otoño e invierno, es decir, de octubre a marzo, si bien existe una gran variabilidad interanual (Tabla 49).

Tabla 49: Días con lluvia por mes registrada durante los años 2007 a 2016 en la estación instalada en la Finca de O Abelar.

Días de lluvia													
Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Anual
2007	22	22	18	12	20	14	12	13	6	5	16	20	180
2008	21	13	19	21	23	10	13	16	10	19	26	24	215
2009	28	14	9	20	15	16	19	13	7	19	27	22	209
2010	25	22	30	17	13	14	8	10	12	18	29	20	218
2011	18	21	15	10	6	9	14	18	9	13	26	25	184
2012	15	12	9	29	12	20	11	15	15	23	25	23	209
2013	23	21	24	18	12	10	8	6	14	24	20	17	197
2014	29	24	14	16	13	15	10	9	17	16	22	19	204
2015	22	20	10	18	11	10	10	16	15	17	21	21	191
2016	25	24	18	13	19	14	3	5	12	13	18	12	176
Media	23	19	17	17	14	13	11	12	12	17	22	20	197

Durante el período de estudio, el volumen de precipitación anual más bajo registrado en la estación meteorológica instalada en la microcuenca fue 1097 mm, en 2007. Los valores más elevados (un 70% más que el volumen mínimo recogido en la estación) se registraron en 2009 y 2010, con 1881 y 1810 mm, respectivamente (Tabla 50). Esta variabilidad temporal de la precipitación es habitual, como muestran otros trabajos realizados en Galicia (NARANJO y PÉREZ MUÑOZURI 2006; ITATÍ GIMÉNEZ, 2009).

La precipitación anual media en la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio ha sido de 1489 mm (Tabla 50), ligeramente superior al registro de la estación de Coruña-Olas (1428 mm) (la más cercana de las gestionadas por MeteoGalicia a la cuenca estudiada) para el mismo período (2007-2016). Sin

embargo, este valor fue inferior al indicado por RODRÍGUEZ SUÁREZ (2010) para la misma estación meteorológica (O Abelar) durante el periodo 1999-2008 (1708 mm), debido a la excepcionalmente elevada precipitación registrada en 2001, con 2850 mm.

Tabla 50: Altura de precipitación mensual registrado en la estación instalada en la Finca de O Abelar entre los años 2007 y 2016. Se incluyen los valores normales (VN) para el período 1981-2010 para la estación meteorológica de Santiago-Aeropuerto.

Precipitación (mm)													
Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Anual
VN	210	167	146	146	135	72	43	57	107	226	217	261	1787
2007	115	259	172	49	93	104	58	42	32	11	68	94	1097
2008	222	30	103	249	204	51	50	137	53	199	255	139	1692
2009	337	112	79	112	115	141	159	21	63	213	314	215	1881
2010	219	194	150	50	125	176	11	14	127	220	303	221	1810
2011	162	168	84	91	33	18	29	66	6	209	151	109	1126
2012	25	34	30	315	62	98	21	39	43	134	227	208	1236
2013	218	104	232	88	81	46	12	9	29	195	117	71	1202
2014	384	284	93	55	73	84	85	21	73	169	271	116	1708
2015	294	146	20	167	15	10	8	184	108	185	93	162	1392
2016	347	334	251	142	141	52	5	31	107	93	176	71	1750
Media	232	167	121	132	94	78	44	56	64	163	197	141	1489

Al no existir valores normales para la estación meteorológica instalada en la microcuenca estudiada, se han tomado como referencia los registros de la estación meteorológica de Santiago-Aeropuerto. Por tanto, las comparaciones que se indican a continuación se realizaron tomando como referencia estos registros.

El año 2007 resultó el más seco del estudio, la precipitación total solo alcanzó 1097 mm lo que supone un 39 % menos que el promedio (Figura 57). Los meses de enero, abril, mayo, agosto, septiembre, octubre, noviembre y diciembre deben considerarse secos cuando se compara con los valores normales (Tabla 50).

En 2008 la precipitación total anual fue ligeramente inferior al promedio (Figura 57). A escala mensual, las mayores anomalías negativas se detectaron en febrero, marzo, septiembre y diciembre, mientras que en abril se registraron 103 mm más que el valor normal para ese mes (Tabla 50).

El año 2009 fue el año con mayor precipitación, superando en un 5 % el registro promedio (Figura 57). A escala mensual, las mayores anomalías negativas se observaron en marzo y febrero (67 mm y 55 mm menos, respectivamente, que

los valores promedio para esos meses), mientras enero, noviembre y julio se produjeron las mayores anomalías positivas con 127 mm, 97 mm y 116 mm más que los valores normales para estos meses (Tabla 50).

En 2010 la precipitación total fue ligeramente superior al registro promedio (Figura 57). Los meses de abril, mayo, julio, agosto, octubre y diciembre se consideran secos cuando se comparan con los valores normales; por el contrario, junio y noviembre fueron meses húmedos (Tabla 50).

El año 2011 resultó el segundo más seco del estudio, la precipitación anual fue un 37 % inferior al registro promedio (Figura 57). Si se exceptúan los meses de febrero y agosto, todos los meses deben considerarse secos en relación a los valores normales (Tabla 50).

En 2012 la precipitación total ascendió ligeramente en relación al año anterior, pero fue un 31 % inferior al valor normal (Figura 57). Si se exceptúan los meses de abril, junio y noviembre, todos los demás deben catalogarse como secos en relación a los valores normales (Tabla 50).

En el año 2013 se registró un 33 % menos de lluvia que el valor promedio (Figura 57). Si se exceptúan los meses de enero y marzo, todos los meses deben definirse como secos en relación a los valores normales (Tabla 50).

En 2014 la precipitación total fue un 4 % inferior al promedio (Figura 57). A escala mensual, las anomalías negativas se detectaron en marzo, abril, mayo, agosto, septiembre, octubre y diciembre, mientras que en enero (121 %) y febrero (70 %) se produjeron unas elevadas anomalías positivas (Tabla 50).

En 2015 la precipitación total fue un 22 % inferior al registro promedio (Figura 57). Si se exceptúan los meses de enero, abril, agosto y septiembre, todos los meses deben considerarse secos en relación a los valores normales (Tabla 50).

En el último año del estudio, 2016, la precipitación anual alcanzó 1750 mm, ascendiendo en relación al año anterior aunque fue ligeramente inferior al promedio (Figura 57). A escala mensual, abril, junio, julio, agosto, octubre, noviembre y diciembre presentaron anomalías negativas, mientras que enero, febrero, marzo y mayo presentaron anomalías positivas (Tabla 50).

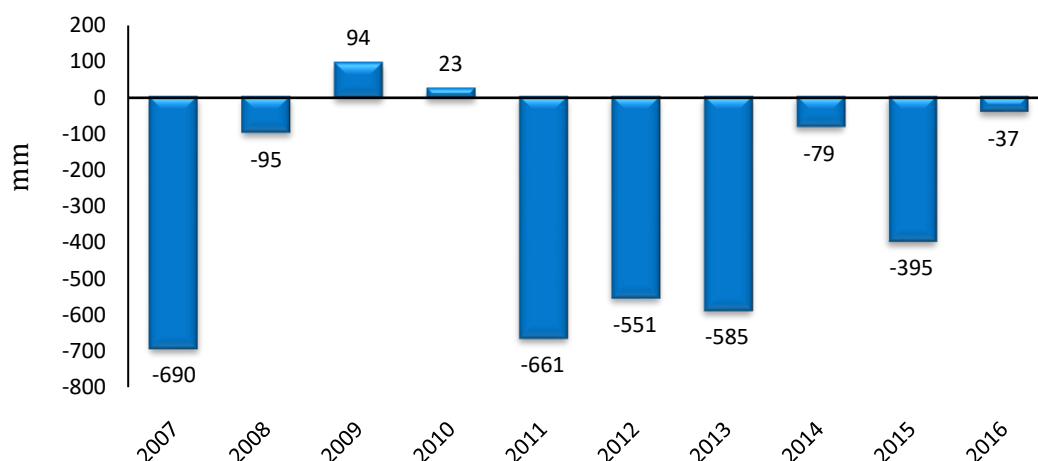


Figura 57: Anomalías anuales de la precipitación (mm) en la estación instalada en la Finca de O Abelar durante el período de estudio.

En la Figura 57 se pueden observar las desviaciones anteriormente indicadas. Se pueden apreciar tres grupos de años en función de estas anomalías: uno formado por años de escasa pluviosidad (2007, 2011, 2012, 2013 y 2015) con registros entre 300 y 700 mm menos que el valor promedio, otro con valores anuales próximos al promedio (2008, 2010, 2014, y 2016) y, finalmente, un año en el que se superaron los 1850 mm (2009). Esta variabilidad temporal de las precipitaciones observadas en la microcuenca estudiada concuerda con otros trabajos realizados en Galicia (MIRÁS-AVALOS et al., 2007; ITATÍ GIMÉNEZ, 2009).

5.2.2 Evolución estacional del caudal

Durante el período de estudio, el caudal mínimo anual estimado en la microcuenca de O Abelar fue 584 L s⁻¹, en 2008 mientras que el caudal máximo fue estimado para 2014, cuando se alcanzaron 1532 L s⁻¹ (Tabla 51).

A escala mensual los caudales mínimos se observaron en septiembre, octubre y noviembre de 2007 con 0,4, 0,7 y 0,7 L s⁻¹, respectivamente. Por el contrario, los caudales máximos se observaron en enero y febrero de 2014, alcanzando 367,5 y 366,7 L s⁻¹, respectivamente (Tabla 51).

Tabla 51: Caudal mensual y anual estimado en la cuenca del Río Valiñas durante el período de 2003 a 2016.

Caudal (L s ⁻¹)													
Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Anual
2007	115,1	213,4	200,2	74,0	36,6	22,7	14,0	5,8	0,4	0,7	0,7	2,7	686
2008	43,3	26,7	33,0	97,9	70,5	59,4	18,7	9,3	6,7	6,7	43,3	168,5	584
2009	206,7	232,3	106,3	52,6	43,9	48,3	28,5	23,8	6,8	58,6	157,9	238,3	1204
2010	235,1	156,3	141,9	95,3	53,5	86,4	20,0	6,2	6,3	65,0	253,6	252,5	1372
2011	203,0	123,3	96,3	48,4	26,5	8,3	4,5	6,1	3,5	10,8	106,5	121,5	759
2012	71,0	40,5	21,0	51,0	100,5	31,9	13,9	6,2	5,3	16,0	53,0	190,5	601
2013	284,5	231,6	232,8	203,9	67,8	37,1	13,7	7,9	6,0	122,6	208,2	115,6	1532
2014	367,5	366,7	147,9	77,2	38,9	21,1	15,1	6,4	9,3	16,0	152,9	154,5	1374
2015	146,3	218,6	109,4	43,4	45,1	9,2	4,6	20,2	39,9	84,6	72,5	72,5	866
2016	354,3	267,9	238,8	215,5	82,8	48,3	15,5	8,9	16,3	21,2	60,5	75,7	1406

En la Figura 58 se muestra la precipitación (mm) mensual y el caudal (L s⁻¹) para los años estudiados. Se observa un paralelismo entre precipitación mensual y el caudal, indicando que el flujo de agua en la cuenca depende en gran medida de la precipitación registrada. Si bien, se detectan ciertas excepciones a esta regla en los años 2009 y 2015.

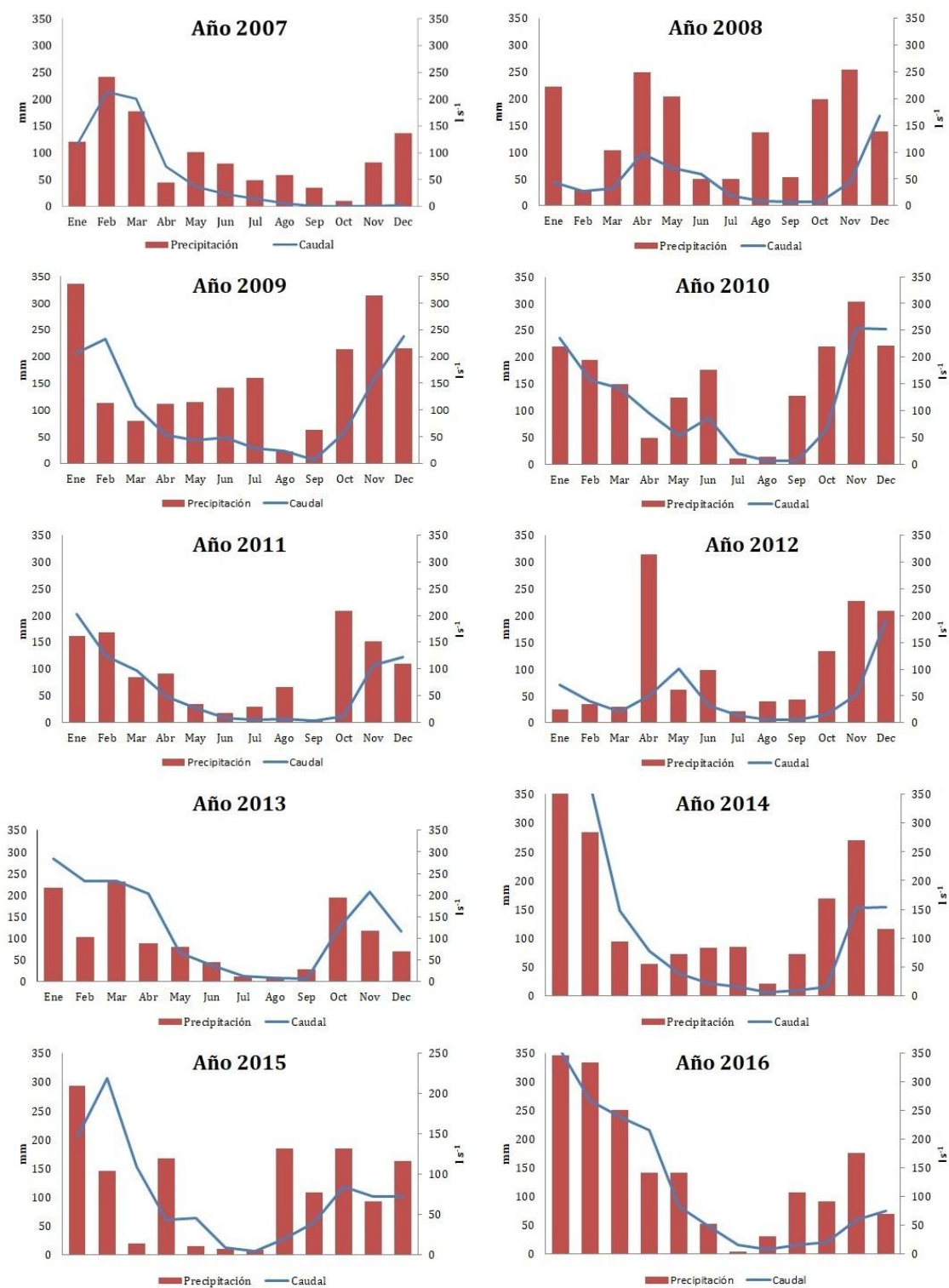


Figura 58: Caudal medio mensual y precipitación en 2007 a 2016

5.2.3 Concentraciones y exportaciones

5.2.3.1 Nitrato (NO_3^-)

La concentración media de NO_3^- en aguas muestreadas en el cierre de la microcuenca de O Abelar ascendió a 23,15 mg L⁻¹ para los 10 años de estudio, mientras que las medias anuales oscilaron entre 18,2 mg L⁻¹ en 2016 y 31,7 mg L⁻¹ en 2007 (Tabla 52). Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue de 9,81 mg L⁻¹ observada en 2012, durante un período seco, y la máxima de 123,65 mg L⁻¹ se observó en 2008 durante una estación lluviosa (Tabla 52).

Aunque el uso predominante de la microcuenca O Abelar pasó de ser agrícola a forestal, se mantuvo una pequeña superficie cultivada, que representa en torno al 3 %, en la que se aplicaron purín, al menos durante los años 2007 y 2008. La aplicación de estos residuos orgánicos explica las concentraciones máximas de 123,65 mg L⁻¹ en 2007 y 100,35 mg L⁻¹ en 2008, que superan el doble del límite de los 50 mg L⁻¹ de NO_3^- establecido por la unión Europea como máximo aceptable para el agua potable. Los valores medios de NO_3^- en O Abelar se cifran en 23,15 mg L⁻¹ entre 2007 y 2016 y aproximadamente duplican a los del Río Valiñas durante las mismas fechas, que se cifran en 12,4 mg L⁻¹ (Tabla 7). El contenido anual medio de NO_3^- presenta una tendencia a disminuir a lo largo del tiempo, de modo que en 2007 se superaban a los 30 mg L⁻¹ y en 2015 y 2006 se obtuvieron valores medios inferiores a 20 mg L⁻¹.

Tabla 52: Estadística descriptiva de las concentraciones de NO_3^- (mg L⁻¹) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

NO_3^-	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	31,76	24,55	24,83	18,75	123,65	78
2008	70	23,53	21,87	9,71	17,39	100,35	41
2009	56	25,17	24,66	2,73	20,90	30,20	11
2010	53	24,70	26,20	3,52	17,60	30,00	14
2011	65	22,85	23,40	3,63	14,90	29,10	16
2012	67	21,83	22,00	3,11	9,81	27,10	14
2013	20	21,56	22,25	2,47	16,90	25,40	11
2014	19	22,44	21,40	7,26	13,84	43,71	32
2015	17	19,45	20,20	2,45	12,40	23,20	13
2016	9	18,21	19,20	2,24	14,00	20,70	12
Media	39	23,15	22,57	6,19	15,65	45,34	24

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

Para todos los años de estudiados, el coeficiente de variación (CV) ha sido de 24% en promedio (Tabla 52). Con excepción de 2007, 2008 y 2014, en todos los demás años las concentraciones de NO_3^- presentaron un CV inferior al 20 % (Tabla 52). Los elevados CVs en 2007 y 2008 están relacionada con los aportes de purín.

En la Figura 59 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de NO_3^- en las aguas superficiales de O Abelar, pudiendo observarse que en general no existe una clara distribución estacional de los mismos. No obstante, durante algunos de los años estudiados en particular entre 2008 y 2012 se aprecia una tendencia a registrarse valores mínimos finales de verano, y valores máximos durante la primavera o a finales del invierno. En todo caso la oscilación estacional del contenido en NO_3^- está más definida en O Abelar que el Río Valiñas (Figura 25). En la Figura 59 también se comprueba la tendencia a la disminución de la concentración de NO_3^- con el tiempo. En efecto, considerando todos los datos se obtiene una débil correlación lineal negativa ($r=0,255$; $p<0,01$) entre NO_3^- y el tiempo; si se prescinde de los dos valores de NO_3^- más elevados asociados a la descarga de purín el CV entre concentración y tiempo se incrementa ($r=0,327$; $p<0,01$).

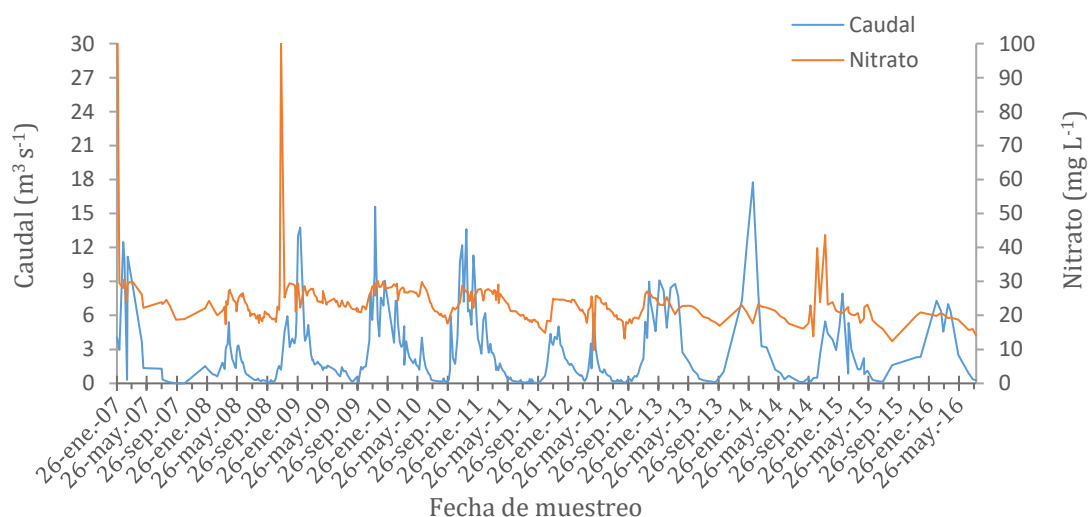


Figura 59: Evolución temporal de la concentración de NO_3^- y el caudal en las aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

Para el NO_3^- se calcularon relaciones de potencia entre concentración y caudal (Q) teniendo en cuenta, por un lado, todos los datos medidos y, por otro, prescindiendo de dos datos anómalos asociados a la aplicación de purín. Las relaciones de potencia obtenidas para el primer y segundo caso se presentan en el

Anexo III, Figuras III-1 y III-2, respectivamente, y vienen expresadas por las siguientes ecuaciones: $[\text{NO}_3^-] = 22,67 \cdot Q^{0,06}$ ($r=0,469$; $p<0,01$) y $[\text{NO}_3^-] = 22,48 \cdot Q^{0,06}$ ($r=0,580$; $p<0,01$). En consecuencia, se aprecia una débil tendencia al aumento de la concentración de NO_3^- en función del Q. El exponente de la relación de potencia entre concentración y Q en O Abelar ($b=0,06$) es sólo ligeramente superior al obtenido en el Río Valiñas ($b=-0,04$); sin embargo, los coeficientes de correlación entre concentración y Q son más altos en O Abelar que en el Río Valiñas. En O Abelar, la concentración de NO_3^- también presentó una correlación lineal positiva con el Q, a escala de evento; así, teniendo en cuenta los 391 datos medidos se obtiene un $r=0,224$ ($p<0,01$) y, si se prescinde de las dos concentraciones más elevadas medidas tras la aplicación de purín, dicha correlación es más elevada ($r=0,420$; $p<0,01$).

En la Figura 60 se observan las pérdidas anuales acumuladas de NO_3^- en las aguas superficiales de la cuenca de O Abelar, que oscilaron entre $117,7 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2012 y $295,8 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2010 (Tabla 53). En general las pérdidas NO_3^- son mucho más elevadas a partir de octubre o noviembre, excepto durante el año de 2007, y se van reduciendo a partir de abril o mayo. Las pérdidas acumulativas tienden a ser más irregulares en invierno y primavera que en el otoño.

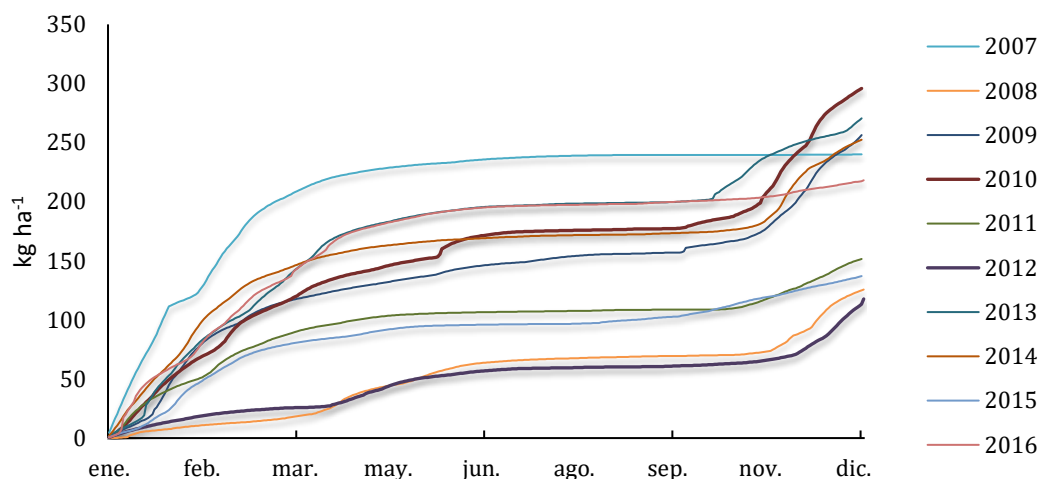


Figura 60: Pérdidas acumuladas de NO_3^- en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.

Para analizar la variabilidad se tabularon los datos a escala mensual, estacional y anual, como se describe a continuación. Las mayores pérdidas de NO_3^- en la microcuenca de O Abelar se observaron entre noviembre y abril (Tabla 53).

Tabla 53: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de NO_3^- en la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	112,31	50,08	44,76	17,19	6,96	4,23	2,70	1,11	0,08	0,11	0,11	0,41
2008	7,77	4,93	5,54	19,33	13,81	12,25	3,28	1,47	1,07	1,03	18,13	37,06
2009	47,87	45,99	23,17	10,56	8,70	9,56	5,42	4,38	1,19	10,20	34,43	54,88
2010	50,91	36,07	31,61	20,84	11,47	20,22	4,07	1,04	0,98	11,25	53,08	54,28
2011	41,62	26,42	21,25	10,53	5,23	1,43	0,73	0,92	0,52	1,43	17,22	24,23
2012	14,04	7,94	3,71	8,99	15,99	6,14	2,43	0,95	0,75	2,46	9,21	45,10
2013	54,57	44,00	42,14	35,31	12,51	6,74	2,28	1,23	0,85	17,85	31,56	21,47
2014	63,51	54,35	27,42	13,84	6,62	3,29	2,14	0,84	1,33	3,12	41,87	34,06
2015	25,43	36,66	18,14	6,79	7,47	1,40	0,61	2,05	4,00	10,77	11,70	12,01
2016	59,61	43,04	39,37	33,65	12,62	6,70	1,96	1,01	1,84	2,40	6,84	9,05

A escala mensual, el valor mínimo de pérdida de NO_3^- para el período de estudio se detectó en septiembre de 2007 con $0,08 \text{ kg ha}^{-1}$ y el valor más elevado ($112,31 \text{ kg ha}^{-1}$) se observó en enero de 2007 (Tabla 53), asociada a una intensa aplicación de purín.

Cuando se consideran las pérdidas de NO_3^- por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, $166,15 \text{ kg ha}^{-1}$ en promedio, mientras que los menores valores, con una media de $40,36 \text{ kg ha}^{-1}$, se observaron durante primavera y verano. Por término medio, los porcentajes de NO_3^- en primavera y verano supusieron el 19,54 % del total de las pérdidas anuales, oscilando entre 11,1 % y 40,7 % (Tabla 54).

Tabla 54: Variación de las pérdidas de NO_3^- (kg ha^{-1}) en las aguas de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	32,26	207,79	240,05
2008	51,21	74,46	125,67
2009	39,80	216,52	256,33
2010	58,61	237,20	295,81
2011	19,36	132,17	151,53
2012	35,24	82,46	117,70
2013	58,92	211,59	270,51
2014	28,07	224,32	252,39
2015	22,32	114,71	137,03
2016	57,79	160,31	218,09
Media	40,36	166,15	206,51

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de NO_3^- se observaron en 2010 y 2013, con valores de $295,8$ y $270,5 \text{ kg ha}^{-1}$, respectivamente, mientras que 2012 y 2008 han sido los años con menores valores acumulados, con $117,7$ y $125,7 \text{ kg ha}^{-1}$, respectivamente (Tabla 54).

Las pérdidas de NO_3^- en O Abelar ascendieron a $206,5 \text{ kg ha}^{-1}$ y son por término medio aproximadamente, más de tres veces superiores a las medidas en el Río Valiñas ($61,3 \text{ kg ha}^{-1}$) durante los mismos años.

En la Figura 61 se muestran los resultados de los 10 años de monitoreo de las pérdidas de NO_3^- en la microcuenca hidrográfica de O Abelar. Se observa que en 6 años se sobrepasó la media global del período de estudio ($206,5 \text{ kg ha}^{-1}$). Considerando valores anuales no se detectó correlación significativa entre la precipitación ($r=0,362$) y la pérdida de NO_3^- ; sin embargo, dicha correlación fue significativa con el caudal ($r=0,803$; $p<0,01$). A escala mensual, los CVs aumentan tanto para la precipitación ($r=0,590$; $p<0,01$) como para el caudal ($r=0,883$; $p<0,01$) siendo significativos en los dos casos.

En general, en ausencia de aplicación de purines, se aprecia un notable paralelismo en cuanto a las pérdidas anuales de las dos cuencas estudiadas. Así, en 2010, 2013 y 2016 tanto en O Abelar como en el Río Valiñas las pérdidas superan a la media, mientras que en 2011, 2012 y 2015 en ambas cuencas fueron superiores a la media.

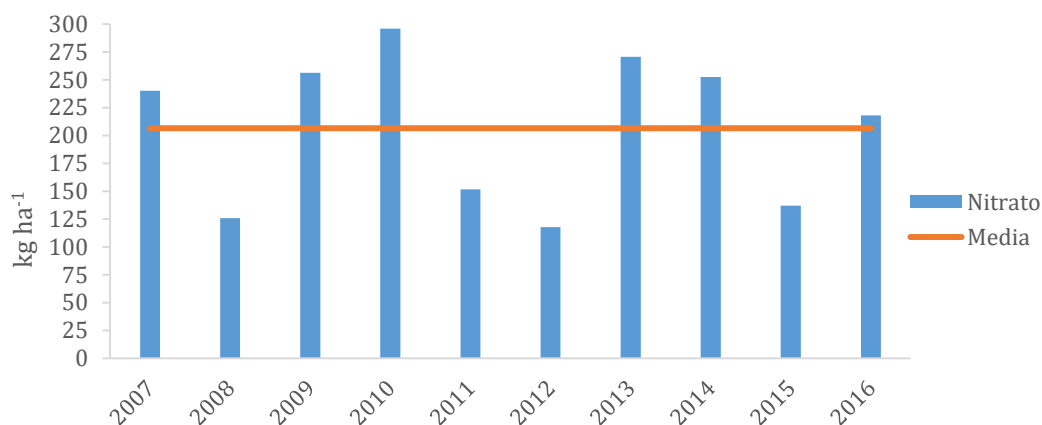
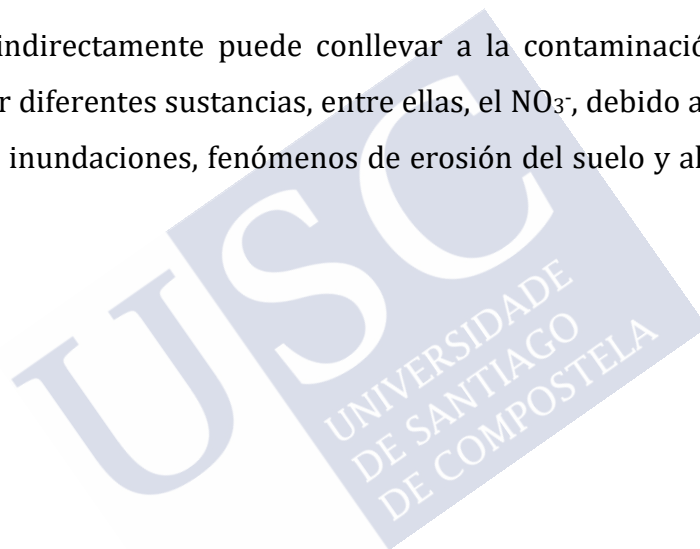


Figura 61: Pérdidas anuales de NO_3^- en la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 10 años estudiados.

A modo de comparación entre las dos cuencas estudiadas en la presente tesis doctoral, las concentraciones de NO_3^- en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar fueron superiores (en torno al 50 % más) a las registradas en el Río Valiñas; siendo además, superior en O Abelar la variación de concentración entre eventos, aproximadamente 225 %. Esto conlleva a que las pérdidas de este anión fuesen más elevadas en O Abelar que en Valiñas.

En líneas generales, si las pérdidas de NO_3^- en el Río Valiñas eran elevadas, las de O Abelar se pueden considerarse extraordinariamente elevadas, lo que está relacionado con la historia del uso del suelo en esta microcuenca y con la aplicación intensiva de purines que continuó llevándose a cabo tras el uso de la actividad agrícola.

Debido a que se predicen, en el contexto del cambio climático, episodios frecuentes de lluvias extremas en el noroeste de España (AEMET, 2009), se podría ver incrementada la exportación de N a las aguas durante el invierno, lo que tendría importantes implicaciones para la calidad del agua. Por otra parte, el calentamiento global y aumento de la sequía estival provocaría la degradación de la cubierta vegetal y el aumento de la frecuencia de incendios forestales en Galicia (VEGA et al., 2009), lo que, indirectamente puede conllevar a la contaminación de las aguas superficiales por diferentes sustancias, entre ellas, el NO_3^- , debido a un aumento en la frecuencia de inundaciones, fenómenos de erosión del suelo y altas pérdidas de nutrientes.



5.2.3.2 Cloruro (Cl⁻)

La concentración media de Cl⁻ en aguas muestreadas en el cierre de la microcuenca de O Abelar durante los 10 años se cifró en 10,32 mg L⁻¹, las medias anuales oscilaron entre 8,61 mg L⁻¹ en el año 2016 y 11,45 mg L⁻¹ en 2008. Durante el período estudiado, la concentración mínima de Cl⁻ determinada en un evento fue de 5,46 mg L⁻¹ en 2012, cuando se registraron 1236 mm de lluvia, y la máxima de 52,22 mg L⁻¹ en 2008, cuando la precipitación anual fue de 1692 mm (Tabla 55).

El máximo de 52,22 mg L⁻¹ registrada en 2008 contrasta con los máximos durante los restantes años, ya que es del orden de 4 o 5 veces superior. Este valor no se debe a un error analítico, sino a que coincide con el máximo de NO₃⁻ originado por un aporte de purín durante el mismo año; sin embargo, en 2007 no se aprecia un contenido alto de Cl⁻ asociado al purín. Por tanto, los aportes de Cl⁻ procedente del purín pueden en determinadas circunstancias ser complementarios de los aportes debido al agua de lluvia. Si se exceptúa el año 2007, las concentraciones de Cl⁻ durante los nueve años restantes oscilaron entre un máximo de 12 mg L⁻¹ y un mínimo de 6 mg L⁻¹. En general las concentraciones de Cl⁻ entre 2007 y 2016 en O Abelar ascienden a 10,3 mg L⁻¹ y son muy inferiores en comparación con los del Río Valiñas, que fueron de 22,2 mg L⁻¹ en el mismo período. Además, las concentraciones medias tienden a disminuir, desde valores de 10,85 mg L⁻¹ en 2007 o 11,45 mg L⁻¹ en 2008 hasta cifras inferiores a 10 mg L⁻¹ a partir de 2014 (Tabla 55).

Tabla 55: Estadística descriptiva de las concentraciones de Cl⁻ (mg L⁻¹) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

Cl ⁻	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	10,85	11,03	0,50	9,89	11,76	5
2008	70	11,45	10,87	4,94	8,29	52,22	43
2009	56	11,27	11,30	0,35	10,03	12,00	3
2010	53	10,93	10,90	0,34	10,10	11,60	3
2011	65	10,73	10,80	0,35	9,45	11,20	3
2012	67	10,69	10,80	0,82	5,46	11,50	8
2013	20	10,28	10,40	0,30	9,52	10,70	3
2014	19	9,26	9,40	0,87	6,03	10,10	9
2015	17	9,12	9,12	0,40	8,57	9,75	4
2016	9	8,61	8,51	0,25	8,31	8,96	3
Media	39	10,32	10,31	0,91	8,57	14,98	8

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

Para todos los años de estudio, el coeficiente de variación (CV) ha sido de 8 % en promedio; con excepción de 2008, en todos los demás años las concentraciones de Cl^- presentaron CV inferior al 10 % (Tabla 55). Estos valores de CVs son muy inferiores al del Río Valiñas que se cifró en un valor medio de 13 % durante los mismos años.

En la Figura 62 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Cl^- en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar, que pone de manifiesto la ausencia de un comportamiento estacional, contrariamente a lo que ocurría en el Río Valiñas. Durante algunos años, como 2012 o 2014, las concentraciones relativamente bajas de Cl^- se registran a finales de la estación seca. En general, se observa ausencia de comportamiento estacional, lo que está de acuerdo con los bajos valores de CV. Si se exceptúa el dato extraordinariamente elevado medido en 2008, se aprecia una tendencia a la disminución de la concentración de ion Cl^- en función del tiempo ($r=0,607$; $p<0,01$).

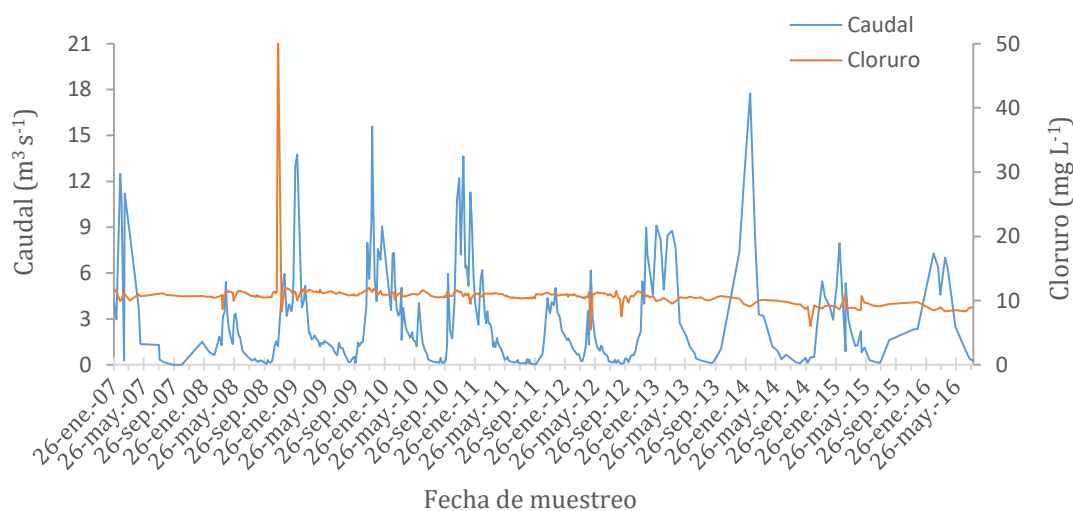


Figura 62: Evolución temporal de la concentración de Cl^- y el caudal en las aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

Las relaciones potenciales entre Cl^- y caudal (Q) con y sin el dato anómalamente elevado asociado a la aplicación de purín se presentan en el Anexo III, Figuras III-3 y III-4. Las ecuaciones que se han obtenido son, respectivamente: $[\text{Cl}^-] = 10,64 * Q^{0,003}$ ($r=0,041$) y $[\text{Cl}^-] = 10,60 * Q^{0,002}$ ($r=0,053$). Por tanto, en O Abelar no se puso en evidencia una relación significativa entre concentración de Cl^- y Q . Este resultado está en consonancia con la ausencia de oscilación estacional del Cl^- que contienen las aguas superficiales originadas en esta cuenca de pequeñas

dimensiones. Por tanto, en oposición a la cuenca del Río Valiñas, el Cl^- en las aguas superficiales indica ausencia de tendencia en función del Q , es decir presenta un comportamiento quimioestático (GODSEY et al., 2009; BOTTER et al., 2019). Este resultado supone que en O Abelar están presentes procesos que amortiguan la deposición estacional de cloruros transportados por la lluvia y la niebla. La aplicación intensiva de purines pudo ser, en parte, responsable de la débil variabilidad de la concentración de Cl^- en esta cuenca.

En la Figura 63 se observan las pérdidas acumulativas anuales de Cl^- en las aguas de la microcuenca de O Abelar que oscilaron entre $53,0 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2012 y $126,2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, con una media de $86,32 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (Tabla 57). Estas pérdidas se consideran importantes, presentan una gran variabilidad a escala mensual, estacional y anual, como se describe a continuación. Sin embargo, como cabe esperar son inferiores a las medidas en el Río Valiñas cuya media ascendió a $103,2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ durante el mismo período. Las pérdidas son más elevadas a partir de octubre o noviembre excepto en el año 2007, en el que las pérdidas acumulativas apenas oscilaron a partir del mes de abril.

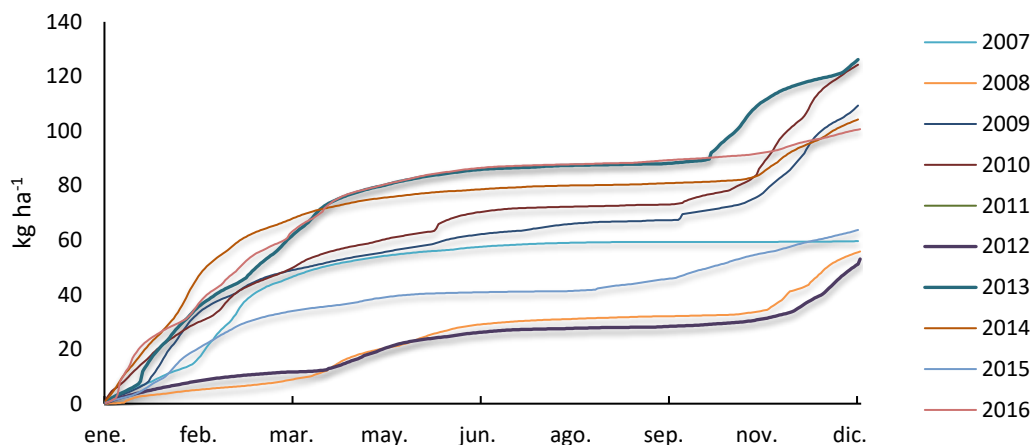


Figura 63: Pérdidas acumuladas de Cl^- en aguas la microcuenca de O Abelar en los años de estudio

A escala mensual, el valor más bajo de pérdida de Cl^- para todo el período de estudio se detectó en septiembre de 2007 con $0,04 \text{ kg ha}^{-1}$ y el más elevado ($28,7 \text{ kg ha}^{-1}$) se observó en enero de 2014 (Tabla 56).

Tabla 56: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Cl^- en la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	10,92	17,60	17,58	6,16	3,19	1,99	1,25	0,51	0,04	0,06	0,06	0,23
2008	3,73	2,29	2,81	8,56	6,22	5,41	1,69	0,80	0,57	0,58	9,09	14,05
2009	19,01	19,85	9,87	4,85	3,98	4,42	2,58	2,12	0,60	5,19	14,92	21,91
2010	22,88	13,95	12,47	8,32	4,75	7,77	1,82	0,53	0,54	5,73	23,40	22,12
2011	16,99	10,76	8,58	4,34	2,34	0,70	0,38	0,51	0,30	0,96	9,87	10,67
2012	6,24	3,55	1,81	4,34	7,32	2,88	1,24	0,54	0,43	1,36	4,82	18,51
2013	23,26	18,88	18,61	16,16	5,73	3,15	1,16	0,65	0,49	10,58	17,90	9,62
2014	28,65	27,01	11,73	6,29	3,14	1,69	1,19	0,48	0,67	0,98	11,01	11,36
2015	10,70	15,33	7,77	3,07	3,27	0,70	0,34	1,54	3,05	6,54	5,69	5,70
2016	27,67	18,36	16,89	14,55	5,67	3,29	1,08	0,64	1,17	1,53	4,36	5,45

En la microcuenca de O Abelar, cuando se consideran las pérdidas de Cl^- por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de $68,0 \text{ kg ha}^{-1}$, mientras que los menores valores se observaron durante primavera y verano, con una media de $18,3 \text{ kg ha}^{-1}$ (Tabla 57). En líneas generales, a escala estacional, las mayores pérdidas de Cl^- coinciden con las precipitaciones más elevadas. Por término medio las pérdidas de Cl^- en los seis meses más secos suponen el 21,2% del total anual, pudiendo oscilar entre 12,9 % y 41,6 %.

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de Cl^- se observaron en 2013 y 2010, con 126,2 y $124,3 \text{ kg ha}^{-1}$, respectivamente (Tabla 57). A su vez, 2012 y 2008 fueron los años con menores valores acumulados, 53,0 y $55,8 \text{ kg ha}^{-1}$, respectivamente (Tabla 57).

Tabla 57: Variación de las pérdidas de Cl^- (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	13,14	46,46	59,60
2008	23,24	32,56	55,80
2009	18,56	90,75	109,31
2010	23,73	100,54	124,27
2011	8,58	57,83	66,41
2012	16,75	36,29	53,04
2013	27,34	98,84	126,19
2014	13,47	90,74	104,21
2015	11,97	51,73	63,70
2016	26,40	74,25	100,65
Media	18,32	68,00	86,32

En la Figura 64 se muestran los resultados de los 10 años de monitoreo de las pérdidas de Cl^- en la microcuenca hidrográfica de O Abelar. Se observa que en 5

años se sobrepasó la media global del período de estudio ($86,3 \text{ kg ha}^{-1}$). Se observó una correlación significativa y positiva ($r=0,807$; $p<0,01$) entre la precipitación y las pérdidas de Cl^- . Esta correlación es más elevada que la obtenida entre NO_3^- y precipitación en la misma microcuenca. Existe un paralelismo notable entre las pérdidas anuales de NO_3^- y Cl^- a escala anual excepto durante el año 2007, cuando el efecto de los aportes de purín sobre las pérdidas de NO_3^- fue más acusado.

A escala anual, no se observó una correlación significativa entre la precipitación y las pérdidas de Cl^- ($r=0,498$), sin embargo, se observó correlación muy significativa con el caudal ($r=0,959$; $p<0,01$). A escala mensual, se presentaron CVs entre la precipitación y las pérdidas de Cl^- ($r=0,670$; $p<0,01$) y muy significativas con el caudal ($r=0,988$; $p<0,01$).

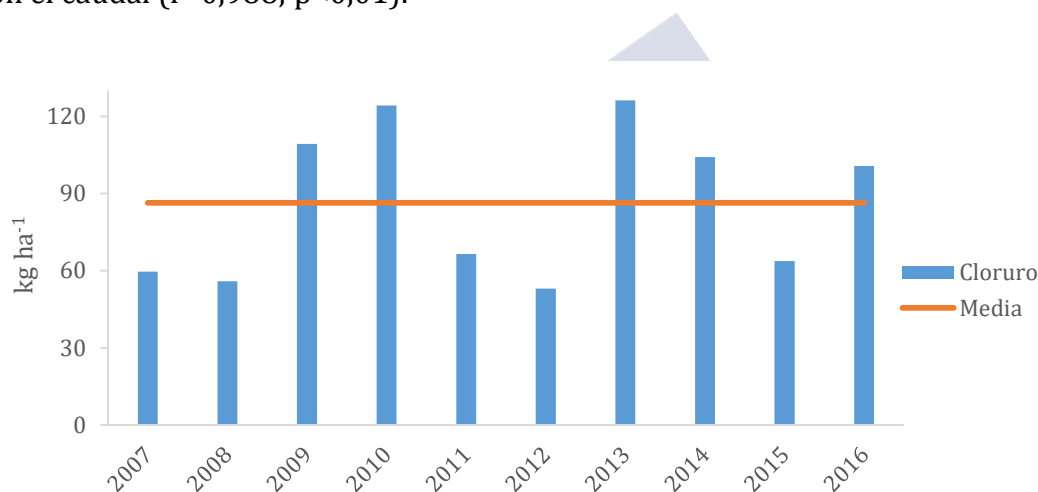


Figura 64: Pérdidas anuales de Cl^- en la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 10 años estudiados.

En resumen, las concentraciones medias de Cl^- en el Río Valiñas fueron un 115 % superior en comparación con las de O Abelar. Sin embargo, las pérdidas de este ion fueron un 19 % más elevadas. Este comportamiento se debe a los mayores valores de precipitación en O Abelar.

La disminución de la concentración de Cl^- en O Abelar con respecto al Río Valiñas es un resultado esperado en función de la distancia a la costa y están de acuerdo con resultados previos obtenidos en diversas campañas de agua efectuadas en Galicia (GARCÍA PAZ et al. 1977; ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ, 1996)

La ausencia de una clara oscilación estacional de las concentraciones de Cl^- en O Abelar es un dato relevante, dada la movilidad del ion cloro. Este resultado, junto con la tendencia a la disminución de la concentración en función del tiempo, sugiere que el ion Cl^- aportado por el purín en épocas anteriores, es decir, cuando O

Abelar se dedicaba a cultivo, se va liberando poco a poco y amortigua las oscilaciones estacionales que cabe esperar en función de la composición del agua de lluvia y de los efectos de dilución en invierno y concentración en verano.



5.2.3.3 Sulfato (SO_4^{2-})

La concentración media de SO_4^{2-} en aguas muestreadas en el cierre de la microcuenca de O Abelar para los 10 años estudiados se cifró en $1,09 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que las medias anuales oscilaron entre $0,58 \text{ mg L}^{-1}$ en 2008 y $1,61 \text{ mg L}^{-1}$ en 2013. Considerando eventos individuales, la concentración mínima registrada fue de $0,31 \text{ mg L}^{-1}$ en 2008, cuando la precipitación anual fue de 1692 mm y la máxima de $3,20 \text{ mg L}^{-1}$ en 2014, cuando se registraron 1708 mm de lluvia. Para todos los años de estudio, el coeficiente de variación (CV) ha sido de 59 % en promedio (Tabla 58).

Tabla 58: Estadística descriptiva de las concentraciones de SO_4^{2-} (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

SO_4^{2-}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	0,88	0,63	0,55	0,34	1,83	62
2008	70	0,58	0,52	0,28	0,25	1,63	49
2009	56	1,03	0,81	0,65	0,39	3,16	63
2010	53	1,19	0,88	0,80	0,31	3,05	67
2011	65	0,85	0,65	0,58	0,40	2,64	68
2012	67	0,74	0,58	0,49	0,33	2,78	66
2013	20	1,61	1,51	1,01	0,43	3,05	63
2014	19	1,45	1,50	0,81	0,43	3,20	56
2015	17	1,16	1,00	0,57	0,42	2,35	49
2016	9	1,44	1,69	0,70	0,47	2,19	49
Media	39	1,09	0,98	0,65	0,38	2,59	59

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

Las concentraciones medias de SO_4^{2-} en la microcuenca de O Abelar entre 2007 y 2016 ($1,09 \text{ mg L}^{-1}$) son aproximadamente 10 veces inferiores a los del Río Valiñas en el mismo período ($12,03 \text{ mg L}^{-1}$). Las concentraciones mínimas son del orden de 20 a 30 veces inferiores en O Abelar que en Valiñas. Los CVs, por el contrario son del orden de tres veces más elevados en O Abelar que en el Río Valiñas.

En la Figura 65 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de SO_4^{2-} en las aguas superficiales y se observa un paralelismo muy acusado entre las dos variables. Las mayores concentraciones SO_4^{2-} se registran durante los períodos con caudales elevados y viceversa (Figura 65). Las concentraciones mínimas de SO_4^{2-} tienden a ocurrir hacia a finales de verano e inicio del otoño, cuando el déficit hídrico del suelo es más acusado. Las concentraciones más elevadas de SO_4^{2-} están asociadas a caudales elevados en periodos de drenaje

intenso con el suelo próximo a saturación, de este modo los picos más elevados de SO_4^{2-} ocurrieron en diciembre de 2009 y febrero de 2014.

Dado el paralelismo con el caudal, la oscilación estacional de la concentración de SO_4^{2-} es también muy acusada. En condiciones de caudales base, las concentraciones en SO_4^{2-} del lixiviado se encuentran en el entorno de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ y con caudales máximos oscilan, en general, entre 2 y 3 mg L^{-1} . La correlación entre caudal y concentración de SO_4^{2-} es muy significativa ($R^2=0,61$; $p<0,01$), considerando tanto los períodos de escorrentía directa y caudal elevado, como el de flujo base. Si los procesos de meteorización o los aportes de las aguas subterráneas fuesen importantes, las mayores concentraciones de SO_4^{2-} se obtendrían durante el flujo base. Por tanto, los mayores aportes de sulfato en O Abelar están relacionados con las aguas de escorrentía y el flujo hipodérmico con bajo tiempo de residencia. La mayor fluctuación entre los valores máximos y mínimos de SO_4^{2-} en O Abelar comparada con Valiñas también se refleja con coeficientes de variación más elevados en la primera cuenca.

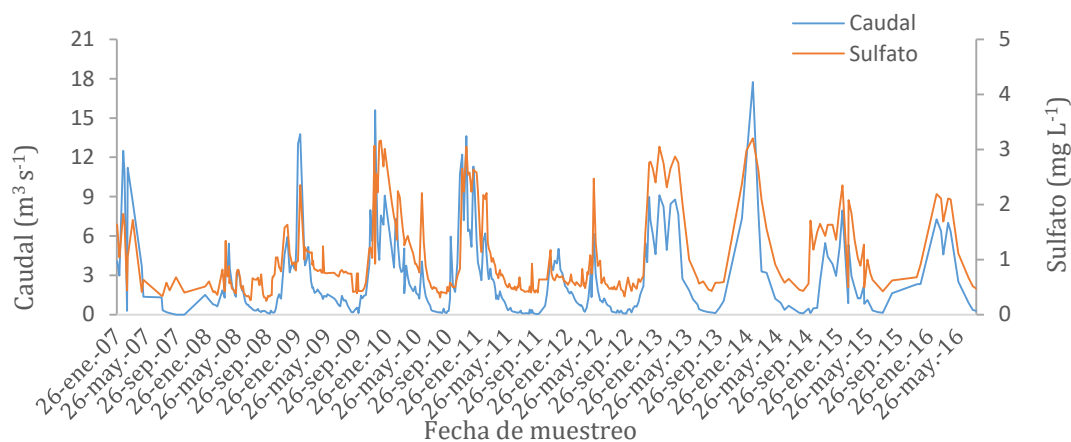


Figura 65: Evolución Temporal de la concentración de SO_4^{2-} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

La relación positiva entre concentración de SO_4^{2-} y caudal (Q) para O Abelar se presenta en el Anexo III, Figura III-5. Cuando se ajusta un modelo potencial se obtiene la ecuación: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,76 * Q^{0,25}$ ($r=0,674$; $p<0,01$), mientras que al ajustar un modelo lineal resulta: $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,18 * Q + 0,50$ ($r=0,785$; $p<0,01$). Por lo tanto, en O Abelar se aprecia claramente un importante enriquecimiento en SO_4^{2-} cuando aumenta el Q ($b=0,25$), lo que contrasta con la débil disminución de este soluto en función del Q observado en el Río Valiñas ($b=-0,06$). Dicho aumento de la concentración de SO_4^{2-} con el Q supone la

presencia de una fuente importante de dicho soluto, de modo que su presencia en las aguas superficiales estaría limitada por la capacidad de transporte. La presencia de minerales ricos en azufre como la pirita en los Esquistos de Órdenes que pueden ser meteorizados mediante procesos de oxidación, y que está sometida a complejos procesos biogeoquímicos en la zona no saturada, que incluyen la participación de microorganismos podría ser responsable del comportamiento del sulfato soluble en O Abelar.

En la Figura 66 se observan las pérdidas anuales de SO_4^{2-} en la microcuenca de O Abelar, que oscilaron entre $4,19 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2008 y $26,77 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en 2013 (Tabla 60). En general, las pérdidas de SO_4^{2-} más elevadas se producen a partir de noviembre y al inicio del año, si bien el incremento de estas pérdidas difiere de año a año. El año de 2007, al igual que para NO_3^- y Cl^- también se apreció una excepción, ya que, el lixiviado de SO_4^{2-} fue prácticamente nulo partir de la primavera.

La buena correspondencia entre los valores de caudal y concentración de SO_4^{2-} determina que el período de aumento acentuado de pérdidas en la curva acumulativa tienda a ser más corto en relación con el del NO_3^- y Cl^- en el O Abelar y también cuando se compara con el SO_4^{2-} en el Río Valiñas. Dicho de otro modo las curvas acumulativas de SO_4^{2-} en O Abelar se caracterizan por una mayor duración de la fase en “meseta” con escasas o nulas pérdidas.

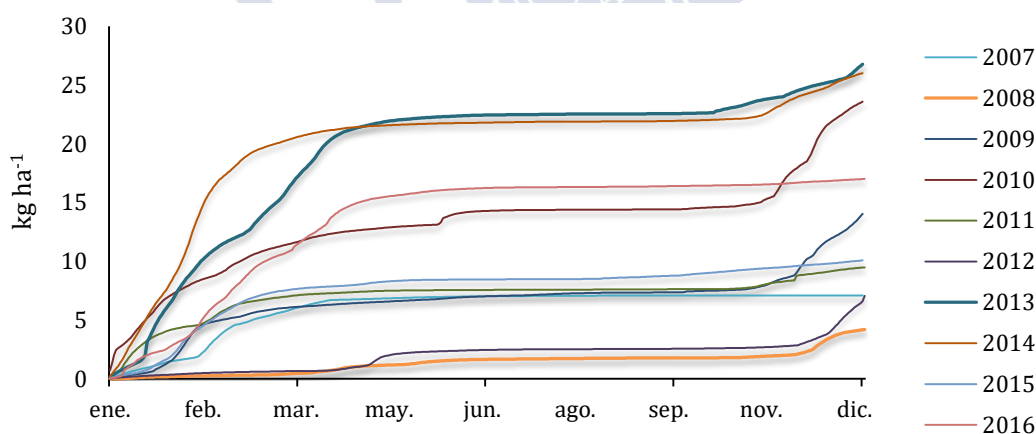


Figura 66: Pérdidas acumuladas de SO_4^{2-} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio

La Tabla 59 confirma que las mayores pérdidas de SO_4^{2-} en el O Abelar se observaron entre noviembre y abril. A escala mensual, los valores más bajos de pérdidas de SO_4^{2-} para todo el período de estudio se detectaron entre septiembre y noviembre de 2007, no alcanzando $0,01 \text{ kg ha}^{-1}$, mientras que la más elevada ($9,3 \text{ kg ha}^{-1}$) se observó en febrero de 2014 (Tabla 59).

Tabla 59: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de SO_4^{2-} en la microcuenca de O Abelar

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	1,51	2,84	1,61	0,80	0,16	0,09	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
2008	0,18	0,11	0,17	0,59	0,34	0,27	0,06	0,05	0,02	0,03	0,35	2,04
2009	1,58	3,55	0,96	0,34	0,27	0,29	0,17	0,15	0,02	0,22	1,69	4,78
2010	7,17	2,37	2,03	1,05	0,43	1,22	0,10	0,02	0,02	0,29	3,34	5,55
2011	4,19	1,88	1,00	0,31	0,14	0,03	0,02	0,02	0,02	0,06	1,13	0,67
2012	0,35	0,20	0,10	0,37	1,26	0,17	0,06	0,03	0,02	0,07	0,31	4,12
2013	6,63	5,17	5,04	4,49	0,86	0,25	0,07	0,03	0,03	0,58	1,40	2,22
2014	8,40	9,28	2,81	0,92	0,27	0,11	0,08	0,02	0,05	0,18	1,90	1,99
2015	1,99	3,96	1,67	0,37	0,42	0,05	0,02	0,10	0,20	0,44	0,40	0,47
2016	2,83	4,74	3,80	3,62	0,90	0,35	0,07	0,03	0,06	0,08	0,23	0,31

Cuando se consideran las pérdidas de SO_4^{2-} por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, $12,3 \text{ kg ha}^{-1}$ en promedio, mientras que los menores valores, con una media de $2,2 \text{ kg ha}^{-1}$, se corresponden a la primavera y verano (Tabla 60). En líneas generales, a escala estacional, las mayores pérdidas de SO_4^{2-} coinciden con las precipitaciones más elevadas, en paralelo con lo observado para NO_3^- y Cl^- . En efecto, durante los seis meses más secos, las pérdidas de SO_4^{2-} no superan como media un 15,3 % del total anual. Sin embargo, hay que destacar que el valor de la proporción estación seca-húmeda es menor para el SO_4^{2-} (15,03 %) que para el NO_3^- (21,2 %) y Cl^- (15,5 %); en el Río Valiñas esta proporción era de un 25,2 % para el SO_4^{2-} . Por lo tanto, el O Abelar se constata una amplia variabilidad de las concentraciones de SO_4^{2-} entre invierno y verano que se corresponden con escasas pérdidas durante la estación seca.

Tabla 60: Variación de las pérdidas de SO_4^{2-} (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	1,12	5,97	7,09
2008	1,31	2,87	4,19
2009	1,25	12,78	14,04
2010	2,84	20,75	23,59
2011	0,54	8,92	9,47
2012	1,90	5,15	7,05
2013	5,72	21,05	26,77
2014	1,45	24,55	26,01
2015	1,15	8,93	10,08
2016	5,03	11,98	17,02
Media	2,23	12,30	14,53

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de SO_4^{2-} se observaron en 2013 y 2014, con 26,8 y 26,0 kg ha^{-1} , respectivamente (Tabla 60); siendo 2008 y 2012 los años con menores valores acumulados, con 4,2 y 7,1 kg ha^{-1} , respectivamente (Tabla 60). Por tanto, las pérdidas anuales de SO_4^{2-} son también inferiores en el O Abelar con respecto al Río Valiñas; en los años más secos el SO_4^{2-} el lixiviado en O Abelar es del orden 10 veces inferior al del Río Valiñas y en los años húmedos del 3 a 4 veces inferiores.

Considerando los valores anuales, no se detectó correlación significativa entre la precipitación ($r=0,330$) y la pérdida de SO_4^{2-} ; sin embargo, dicha correlación fue muy significativa con el caudal ($r=0,939$; $p<0,01$). A escala mensual, los coeficientes de correlación aumentan tanto para la precipitación ($r=0,545$; $p<0,01$) como para el caudal ($r=0,911$; $p<0,01$) siendo significativos en los dos casos.

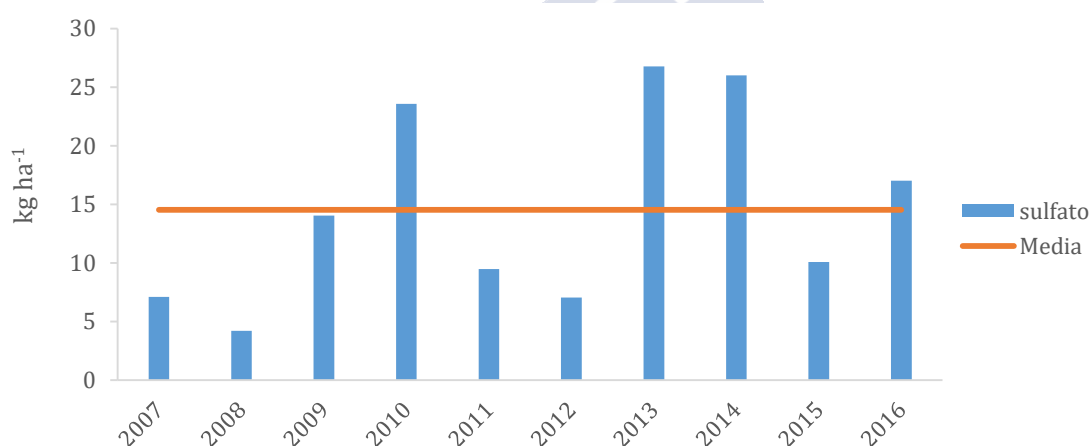


Figura 67: Pérdidas anuales de SO_4^{2-} en la cuenca la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 14 años estudiados.

En la Figura 73 se muestran los resultados de los 10 años de monitoreo de las pérdidas de SO_4^{2-} en la microcuenca hidrográfica de O Abelar. Se observa que en 4 años se sobrepasó la media anual del período de estudio ($14,5 \text{ kg ha}^{-1}$). Se observó una correlación muy significativa y positiva ($r=0,815$, $p<0,01$) entre la precipitación y las pérdidas de SO_4^{2-} en la misma.

Las amplias variaciones estacionales observadas en O Abelar contrastan con las observadas en el Río Valiñas y las descritas por otros autores. Por ejemplo, VARELA MARTÍNEZ (2002), observó una ausencia de variaciones estacionales en las concentraciones de este anión.

Las menores concentraciones y pérdidas SO_4^{2-} en O Abelar con respecto al Río Valiñas reflejan básicamente la distancia a la costa y por tanto el efecto de la deposición de origen marino que es muy inferior o insignificante en el primer lugar comparado con el segundo. Otros aportes de SO_4^{2-} son la contaminación atmosférica y la presencia de compuesto de azufre como la pirita que es relativamente abundante en el material de partida de O Abelar, los esquistos de Órdenes. Se puede admitir que los aportes tanto por deposición atmosférica como por meteorización son relativamente constantes a lo largo del tiempo. Los aportes por meteorización parecen muy limitados como se discutió anteriormente. Por lo tanto, un ciclo de concentración estacional acusado supone la presencia de períodos de acumulación de la deposición atmosférica y otros de lixiviado. La acumulación ocurre en los meses secos y el lixiviado en los meses húmedos. El lixiviado posterior parece depender de procesos hidrológicos superficiales y no se aprecia la intervención de fenómenos de oxidación y reducción.

Las pérdidas medias de SO_4^{2-} en O Abelar ($14,53 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) son muy inferiores a los del Río Valiñas y comparables a las encontradas en otras cuencas del norte y centro de Europa, ajenas a la influencia marina, como las estudiadas por VUORENMAA et al. (2017). Estos autores midieron cifras que oscilan entre 4,8 y $61,0 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ dependiendo de la contaminación de las masas de aire en cada zona estudiada. Por lo tanto, las pérdidas de SO_4^{2-} en O Abelar se encuentran en el rango de otras cuencas de Europa, con cierta influencia de la contaminación, pero son muy inferiores a las de cuencas con los valores de deposición más elevadas.

5.2.3.4 Sodio (Na⁺)

La concentración media de Na⁺ en aguas muestreadas en el cierre de la microcuenca de O Abelar fue de 7,83 mg L⁻¹ para los 10 años estudiados, osciló entre 6,83 mg L⁻¹ en 2016 y 8,77 mg L⁻¹ en 2008 (Tabla 61). Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue de 3,65 mg L⁻¹ en 2012 y la máxima de 23,20 mg L⁻¹ en 2008 (Tabla 61). Por tanto, la concentración media de Na⁺ es del orden de dos veces inferior en la microcuenca de O Abelar, en comparación con la cuenca del Río Valiñas, cuyo valor medio ascendió a 16,45 mg L⁻¹ en el mismo período. La concentración máxima de 23,20 mg L⁻¹ de Na⁺ medida en 2008 en O Abelar se debe a una aplicación de purín que también originó valores muy altos de NO₃⁻ y Cl⁻. Si se exceptúa este episodio, el Na⁺ osciló entre 11,53 y 3,65 mg L⁻¹. Los valores medios de Na⁺ tienden a disminuir a lo largo del tiempo, siendo inferiores a 8,00 mg L⁻¹ a partir de 2013.

Tabla 61: Estadística descriptiva de las concentraciones de Na⁺ (mg L⁻¹) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

Na ⁺	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	7,99	8,10	0,70	6,80	9,40	9
2008	70	8,77	8,56	1,83	6,48	23,20	21
2009	56	8,50	8,52	0,44	6,96	9,80	5
2010	53	7,98	8,13	0,46	6,56	8,93	6
2011	65	8,41	8,49	0,43	6,43	9,05	5
2012	67	8,08	8,35	1,26	3,65	11,53	16
2013	20	7,12	7,12	0,84	4,81	8,12	12
2014	19	7,17	7,35	0,86	4,28	8,10	12
2015	17	7,45	7,54	0,39	6,73	8,15	5
2016	9	6,83	6,89	0,25	6,46	7,12	4
Media	39	7,83	7,90	0,75	5,92	10,34	9

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

Exceptuando el año de 2008, los coeficientes de variación (CV) de las concentraciones de Na⁺ son relativamente bajos, pero más elevados que los del Cl⁻; su valor medio es de 9 %, oscilando entre 4 % y 16 %. En 2008 el CV del Na⁺ ascendió a 21 % debido a la aplicación de purín.

En la Figura 68 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Na⁺ en O Abelar. Exceptuando el episodio de aporte de purín en 2008, se aprecia una tendencia a registrar concentraciones de Na⁺ más elevadas con caudales más bajos y viceversa. No obstante la oscilación estacional de la concentración de Na⁺ es muy poca pronunciada. El caudal y la concentración de Na⁺

presentaron una correlación negativa y significativa ($r=0,246$; $p<0,01$). Esta correlación es más elevada cuando no se consideran los datos asociados a la aplicación de purín que ocurrió en 2008, de modo que cuando se prescinde del valor más elevado de Na^+ se obtiene $r=0,310$; $p<0,01$.

La oscilación estacional de Na^+ en O Abelar es más nítida que la de Cl^- , aunque las fluctuaciones de los iones en el agua que drena esta cuenca claramente están amortiguados con respecto al agua de lluvia y también son menos que los observados en el Río Valiñas. Al igual que para el Cl^- , el Na^+ en las aguas superficiales de O Abelar presenta una disminución significativa de concentración a lo largo del tiempo ($r=0,355$ $p < 0,01$). En consecuencia el cese de los aportes de purín origina una disminución de las concentraciones de Cl^- y Na^+ . La relación Na^+/Cl^- en O Abelar osciló entre 1,06 y 0,42. Su valor medio ascendió a 0,76, siendo ligeramente superior a la del Río Valiñas pero manteniéndose inferior a la del agua de mar. Por lo tanto en la microcuenca de O Abelar el mecanismo de intercambio catiónico también interviene en la regulación de las concentraciones de Na^+ en el agua de drenaje.



Figura 68: Evolución temporal de la concentración de Na^+ y el caudal en aguas de la cuenca de O Abelar durante el período de estudio.

Las relaciones de potencia entre concentración de Na^+ y caudal (Q) para O Abelar también se calcularon teniendo en cuenta, por un lado, todos los datos medidos y, por otro, prescindiendo de dos datos anómalos asociados a la aplicación de purín. Las relaciones de potencia obtenidas para el primer y segundo caso se presentan en el Anexo III, Figuras III-6 y III-7, respectivamente, siendo las ecuaciones obtenidas las siguientes: $[\text{Na}^+]=0,59*Q^{0,13}$ ($r=0,479$; $p<0,01$) y

$[Na^+] = 0,59 \cdot Q^{0,13}$ ($r = 0,592$; $p < 0,01$). En consecuencia, contrariamente a lo que ocurría en el Río Valiñas la concentración de Na^+ aumenta con el Q . El enriquecimiento de Na^+ de las aguas superficiales de O Abelar supone que el origen de este elemento no está solamente en la deposición atmosférica y en los procesos de meteorización, sino que además debe de existir una fuente adicional en el suelo que aporte cantidades fácilmente disponibles del mismo cuando aumenta el Q .

En la Figura 69 y la Tabla 63 se observa que el período con pérdidas acumulativas de Na^+ elevadas comienza en octubre o noviembre, y finaliza en marzo o abril, durante la mayor parte de los años. Una vez más la excepción es el año 2007 en el que durante los meses de octubre a diciembre las pérdidas de Na^+ fueron muy poco importantes. En el período estival las curvas acumulativas en la microcuenca de O Abelar son más planas que las observadas en el Río Valiñas.

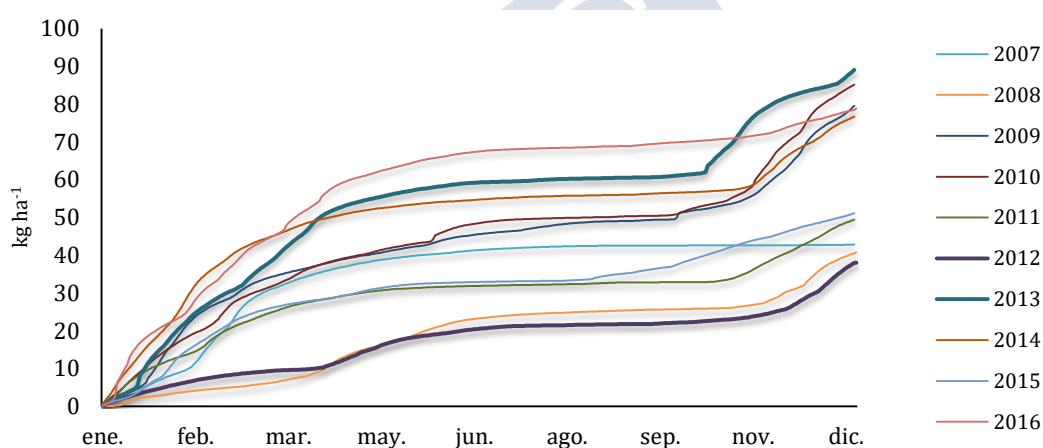


Figura 69: Pérdidas acumuladas de Na^+ en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio

En la Tabla 62 se observa que las pérdidas de Na^+ en otoño e invierno ascienden a $49,42 \text{ kg ha}^{-1}$, mientras primavera y verano se registran $13,84 \text{ kg ha}^{-1}$. A escala mensual, las menores pérdidas de Na^+ en la microcuenca se observaron en septiembre, octubre y noviembre de 2008 ($0,03$ a $0,05 \text{ kg ha}^{-1}$) y la mayor pérdida ($21,46 \text{ kg ha}^{-1}$) se detectó en enero de 2016. Entre los meses de julio a septiembre las pérdidas de Na^+ son inferiores a $2,05 \text{ kg ha}^{-1}$ y con frecuencia no superan $1,0 \text{ kg ha}^{-1}$; esta es la razón por la que las curvas acumulativas de este elemento son más planas en la microcuenca de O Abelar que en el Río Valiñas durante el período seco.

Tabla 62: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Na^+ en la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	7,53	12,15	12,83	4,68	2,60	1,48	0,87	0,37	0,03	0,05	0,05	0,19
2008	2,99	1,88	2,25	6,71	5,01	4,36	1,36	0,61	0,46	0,44	4,73	9,94
2009	13,88	13,95	7,48	3,89	2,98	3,24	1,90	1,61	0,48	4,05	10,66	15,42
2010	14,55	9,97	8,91	6,01	3,53	5,36	1,34	0,41	0,42	4,18	15,88	14,61
2011	11,63	7,93	6,62	3,30	1,81	0,57	0,31	0,43	0,25	0,73	7,41	8,41
2012	5,05	3,05	1,49	3,40	5,30	2,15	0,94	0,31	0,31	1,02	3,53	12,66
2013	16,17	13,26	12,77	11,17	3,79	2,03	0,69	0,51	0,38	7,97	13,38	6,95
2014	20,47	17,65	8,33	4,64	2,33	1,22	0,88	0,37	0,55	0,80	9,65	9,78
2015	8,64	12,04	6,21	2,63	2,79	0,57	0,28	1,20	2,37	5,19	4,63	4,52
2016	21,46	13,97	13,09	11,45	4,66	2,77	0,88	0,50	0,92	1,20	3,42	4,53

A escala anual, las mayores pérdidas de Na^+ se produjeron en 2013 y 2010 con 89,06 y 85,16 kg ha^{-1} , respectivamente. En 2008 y 2012 se registraron las menores pérdidas de Na^+ con 40,75 y 39,23 kg ha^{-1} , respectivamente. La pérdida media de Na^+ en los años estudiados ascendió a 63,25 kg ha^{-1} (Tabla 63). Por término medio las pérdidas de Na^+ en los seis meses más secos suponen el 21,9 % de total anual, pudiendo oscilar entre 13,0% y 45,4%. Por tanto, el porcentaje de Na^+ perdido en la estación seca es similar al porcentaje del caudal registrado en la misma, que equivale a 21,7 %.

Tabla 63: Variación de las pérdidas de Na^+ (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	10,03	32,80	42,83
2008	18,51	22,23	40,75
2009	14,10	65,43	79,53
2010	17,07	68,09	85,16
2011	6,66	42,73	49,40
2012	12,41	26,81	39,23
2013	18,57	70,49	89,06
2014	9,99	66,67	76,66
2015	9,84	41,23	51,08
2016	21,18	57,68	78,86
Media	13,84	49,42	63,25

En la microcuenca de O Abelar, las pérdidas de Na^+ al igual que los de Cl^- superan a las medias durante 5 de los 10 años estudiados y fueron menores en los cinco restantes (Figura 70). A escala anual, las correlaciones de las pérdidas de Na^+ con la precipitación ($r=0,524$) no fue significativa, sin embargo fue muy significativa

con el caudal ($r=0,983$; $p<0,01$). A escala mensual, estas correlaciones son superiores en el caso de la precipitación ($r=0,675$; $p<0,01$) y aumentan para el caudal ($r=0,991$; $p<0,01$).

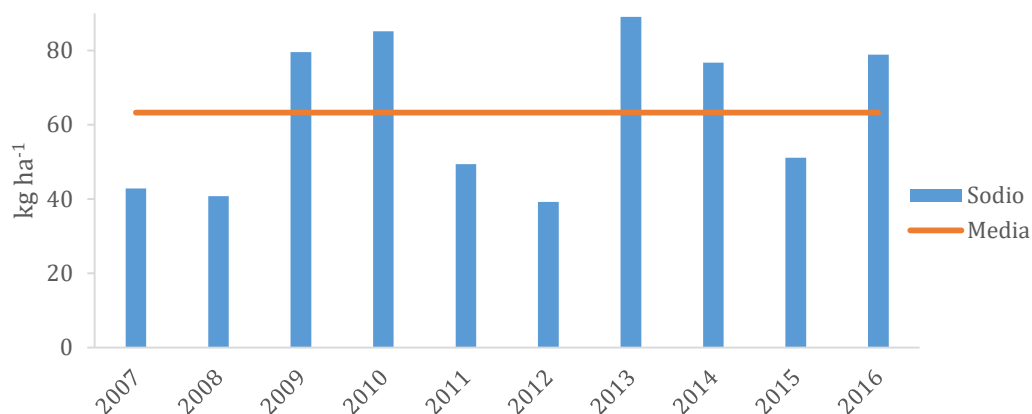


Figura 70: Pérdidas de Na^+ en de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio. La línea horizontal representa el valor medio para los 10 años estudiados.

En comparación con las observaciones realizadas en la cuenca del Río Valiñas ($16,33 \text{ mg L}^{-1}$) la concentración de Na^+ en las aguas de la microcuenca de O Abelar presentó valores muy inferiores menores que la mitad, en promedio ($7,83 \text{ mg L}^{-1}$). Estas diferencias en las concentraciones de Na^+ entre ambas cuencas están asociadas a la cercanía al mar. Las pérdidas de Na^+ en la microcuenca de O Abelar ($63,25 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) son también inferiores a las del Río Valiñas ($77,14 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) pero relativamente elevadas, la que está en relación con la mayor precipitación registrada en O Abelar.

5.2.3.5 Potasio (K⁺)

Las concentraciones medias de K⁺ en aguas drenadas de la microcuenca de O Abelar oscilaron entre 0,55 mg L⁻¹ en 2012 y 2,17 mg L⁻¹ en 2008, y la media para los 10 años estudiados se cifró en 0,79 mg L⁻¹ (Tabla 64). Considerando eventos individuales la concentración mínima de K⁺ fue de 0,21 mg L⁻¹ en 2012, y la máxima de 104,0 mg L⁻¹ en 2008 (Tabla 64). Este valor máximo registrado en noviembre de 2008 corresponde a un aporte de purín y es de un orden de magnitud de 60 a 120 superior al máximo registrado durante los restantes años. Como consecuencia de este episodio, la concentración media de K⁺ en 2008 resulta ser de tres a cinco veces superior en comparación a los demás años estudiados. Sin embargo, las concentraciones medias K⁺ son del orden de 3 veces inferiores en O Abelar que en el Río Valiñas, incluso cuando se considera el aporte extraordinario durante el año 2008. Los coeficientes de variación anuales de las concentraciones de K⁺ son más elevados en O Abelar, incluso dejando aparte la extrema variabilidad durante el año 2008.

Tabla 64: Estadística descriptiva de las concentraciones de K⁺ (mg L⁻¹) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

K ⁺	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	0,80	0,80	0,30	0,35	1,20	35
2008	70	2,17	0,58	12,28	0,41	104,00	567
2009	56	0,75	0,64	0,35	0,36	1,76	47
2010	53	0,70	0,65	0,26	0,40	1,31	36
2011	65	0,58	0,55	0,14	0,38	0,90	24
2012	67	0,55	0,54	0,15	0,21	1,10	27
2013	20	0,66	0,58	0,25	0,27	1,13	38
2014	19	0,59	0,64	0,18	0,33	0,89	30
2015	17	0,58	0,57	0,17	0,28	0,96	29
2016	9	0,58	0,62	0,18	0,34	0,96	32
Media	39	0,79	0,62	1,42	0,33	11,42	87

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 71 se presenta la evolución temporal de las concentraciones de K⁺ en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar, pudiendo apreciarse un patrón de variación estacional muy diferente al del Río Valiñas. En general las concentraciones máximas de K⁺ se registran durante, caudales pico y las mínimas corresponden a caudales bajos durante la época estival. Si no se tiene en cuenta el valor de K⁺ más elevado tras la aplicación de purín, se observa una correlación lineal positiva entre concentración y caudal ($r=0,476$; $p<0,01$). Por otro lado, se obtuvo

una correlación negativa entre la concentración de K^+ y el tiempo, indicando una cierta tendencia a la disminución de la misma durante los años estudiados. Usando todos los datos disponibles no se obtiene una correlación significativa $r=0,061$ y prescindiendo de los eventos extraordinarios de 2008 se obtiene $r=0,202$, siendo significativa ($p<0,01$).

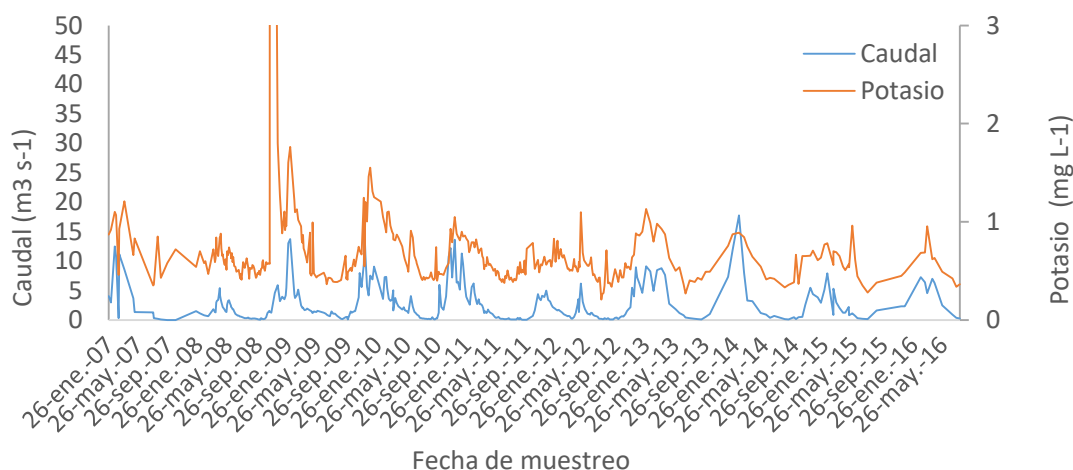


Figura 71: Evolución temporal de la concentración de K^+ y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

Las relaciones de tipo potencial entre concentración de K^+ y caudal (Q) también se calcularon con todos los datos medidos y prescindiendo de un dato anómalo obtenido durante una descarga de purín. Los resultados se presentan en el Anexo III, Figuras III-8 y III-9, respectivamente, siendo las ecuaciones obtenidas las siguientes: $[K^+]=8,08*Q^{-0,008}$ ($r=0,093$) y $[K^+]=8,06*Q^{-0,008}$ ($r=0,104$; $p<0,05$). Por tanto, se puede asumir que la concentración de K soluble en función del caudal es prácticamente constante en las aguas superficiales de O Abelar, o lo que es lo mismo, se aprecia un comportamiento quimiostático, mientras que en el Río Valiñas se apreciaba un efecto de dilución. Los resultados de la bibliografía, en general, indican que la concentración de K soluble, al igual que la de otros elementos geogénicos disminuye en función del caudal (GODSEY et al., 2009; HUNSAKER and JHONSON, 2017; BOTTER et al., 2019), es decir presentan un efecto dilución. Por tanto las elevadas adiciones de purín en O Abelar parecen haber influido también en la dinámica de la concentración de K soluble. Los resultados también sugieren que las reservas de K en el suelo no son tan elevadas como las de otros elementos

geogénicos (Ca o Mg) que presentan un aumento de la concentración en función del caudal.

En la Figura 72 se presenta las pérdidas acumulativas de K^+ en la microcuenca de O Abelar, que siguen una tendencia similar durante todos los años de estudio, excepto en 2008 donde se observa un pico atípico en noviembre resultado de las pérdidas muy elevadas que fueron motivadas por el aporte puntual de purín, ya mencionado. En septiembre, octubre y noviembre de 2007 los caudales fueron prácticamente nulos, lo que conlleva a que las pérdidas de K^+ calculadas fueran de insignificantes (Tabla 65). Además las pérdidas de K^+ en julio, agosto y septiembre fueron inferiores a $0,1 \text{ kg ha}^{-1}$ durante todos los años estudiados. Por el contrario, en el mes de noviembre de 2008 se perdieron $14,13 \text{ kg ha}^{-1}$ debido al aporte extraordinario de purín.

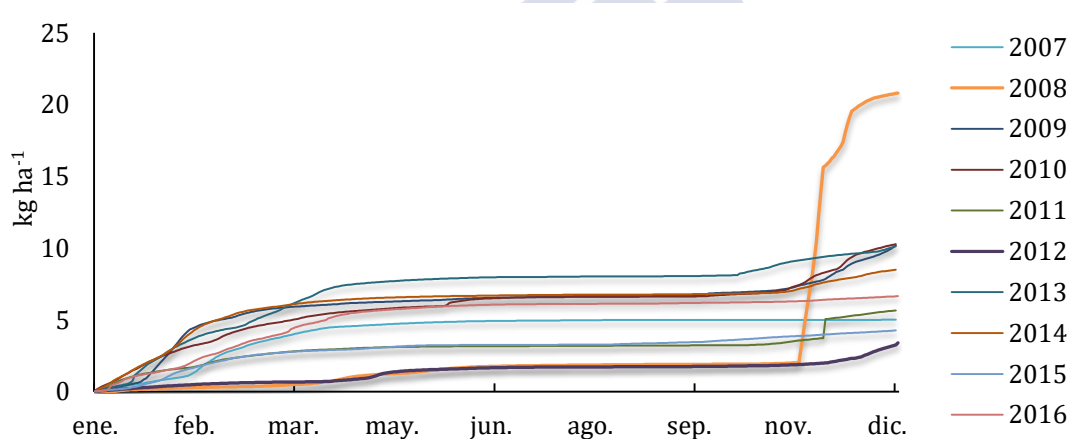


Figura 72: Pérdidas acumuladas de K^+ en aguas de la microcuenca O Abelar en los años de estudio.

Cuando se consideran las pérdidas de K^+ por períodos estacionales, los mayores registros en O Abelar se observaron en otoño e invierno, con una media de $7,33 \text{ kg ha}^{-1}$, mientras que los menores, con una media de $1,16 \text{ kg ha}^{-1}$, se observaron durante primavera y verano (Tabla 66). Por término medio las pérdidas de K^+ en los seis meses más secos suponen el 13,7 % del total anual, pudiendo oscilar entre 6,8 % y 31,7 %.

La proporción del K^+ lixiviado en primavera y verano es muy inferior a la que corresponde el caudal durante el mismo período, cifrada en 21,7 %. Este resultado también contrasta con el obtenido en el Río Valiñas y puede ser atribuido a las bajas concentraciones de K^+ en O Abelar que se registran en verano.

Tabla 65: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de K^+ en la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	0,81	1,83	1,32	0,63	0,23	0,11	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02
2008	0,20	0,14	0,16	0,59	0,37	0,31	0,07	0,04	0,03	0,03	14,13	4,74
2009	2,10	2,95	0,86	0,29	0,17	0,18	0,09	0,08	0,03	0,26	0,96	2,23
2010	2,45	1,40	1,13	0,65	0,29	0,58	0,09	0,02	0,02	0,25	1,48	1,91
2011	1,46	0,77	0,57	0,23	0,11	0,03	0,02	0,02	0,02	0,06	1,79	0,58
2012	0,36	0,22	0,09	0,22	0,63	0,14	0,05	0,02	0,02	0,06	0,23	1,36
2013	2,45	1,87	1,77	1,43	0,31	0,15	0,04	0,03	0,02	0,49	0,89	0,71
2014	2,50	2,61	0,95	0,39	0,16	0,07	0,05	0,02	0,03	0,07	0,80	0,83
2015	0,82	1,35	0,61	0,19	0,25	0,04	0,01	0,06	0,12	0,28	0,26	0,27
2016	1,43	1,48	1,51	1,12	0,35	0,18	0,05	0,03	0,05	0,06	0,18	0,23

A escala anual, las pérdidas medias de K^+ en la microcuenca de O Abelar ascienden a $8,49 \text{ kg ha}^{-1}$ siendo inferiores a las que corresponden al Río Valiñas durante al mismo período, a pesar del aporte de purín en la primavera. La concentración media de K^+ en la microcuenca de O Abelar es del orden de magnitud tres veces inferiores a la del Río Valiñas. Las pérdidas de K^+ en la primera cuenca también son inferiores a las de la segunda, a pesar de los aportes de purín y de la mayor precipitación.

A escala anual, no se observó correlación entre las pérdidas de K^+ con la precipitación ($r=0,497$) y tampoco con el caudal ($r=0,029$). Sin embargo, a escala mensual presentó correlación con la precipitación ($r=0,394$; $p<0,01$), y con el caudal ($r=0,425$; $p<0,01$).

Tabla 66: Variación de las pérdidas de K^+ (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	1,04	3,98	5,02
2008	1,41	19,40	20,81
2009	0,84	9,35	10,19
2010	1,65	8,63	10,28
2011	0,43	5,23	5,66
2012	1,08	2,33	3,41
2013	1,98	8,16	10,14
2014	0,73	7,77	8,50
2015	0,68	3,59	4,27
2016	1,77	4,89	6,66
Media	1,16	7,33	8,49

Las menores concentraciones de K^+ en la microcuenca de O Abelar en comparación con el Río Valiñas ponen de manifiesto una menor capacidad de cesión

de este elemento en la primera en relación con la segunda. El K^+ suele ser más abundante en los esquistos que en las rocas graníticas; en concordancia con ello GARCÍA PAZ et al. (1977) citan concentraciones inferiores de K^+ en cuencas que atraviesan rocas de naturaleza esquistosa en comparación con las graníticas. Los resultados encontrados en este trabajo sugieren un proceso de hidrólisis más intenso en la cuenca del Río Valiñas en comparación con O Abelar. Además los mayores requerimientos nutritivos del eucalipto en relación con otras arbóreas y cultivos podrían contribuir a la menor concentración de K^+ en el Río Abelar.

Los coeficientes de variación (CV) de las concentraciones anuales de K^+ en Valiñas y O Abelar son similares, excepto durante el año 2008. Sin embargo, en O Abelar la correlación entre caudal y concentraciones positiva, mientras que en el Río Valiñas es negativa. Estas diferencias ponen de manifiesto distintos mecanismos de esta variación de K^+ en las dos cuencas.

Las concentraciones y las pérdidas de K^+ son muy inferiores a los de Na^+ en las dos cuencas, lo que pone de manifiesto la fijación del primero de estos elementos por las arcillas del suelo. La concentración de K^+ en la solución del suelo es muy baja y este elemento se encuentra no solo adsorbido por los coloides minerales y orgánicos del suelo, sino también fijado en las interláminas de las arcillas.

5.2.3.6 Calcio (Ca^{2+})

En los 10 años estudiados en el cierre de la microcuenca de O Abelar, la concentración media de Ca^{2+} se cifró en $2,77 \text{ mg L}^{-1}$, oscilando entre $2,37 \text{ mg L}^{-1}$ en 2016 y $3,13 \text{ mg L}^{-1}$, en 2010 (Tabla 67). Por tanto, por término medio la concentración de Ca^{2+} en O Abelar es tres veces inferior a la del Río Valiñas. Considerando eventos individuales, la concentración de Ca^{2+} el rango fluctuó entre un mínimo de $1,34 \text{ mg L}^{-1}$ en 2012 y un máximo de $9,39 \text{ mg L}^{-1}$ en 2008. El máximo del año 2008 no coincide con la aplicación de purín que originó concentraciones extraordinarias o elevadas de NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ y K^+ .

El coeficiente de variación (CV) promedio asciende a 20 %, siendo superior al obtenido en el Río Valiñas, cifrado en 17 %. En los años 2008, 2013 y 2014 los CVs fueron superiores al 20 % (Tabla 67).

Tabla 67: Estadística descriptiva de las concentraciones de Ca^{2+} (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

Ca^{2+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	2,85	2,60	0,51	2,10	3,60	18
2008	70	2,98	2,80	0,95	2,08	9,39	32
2009	56	3,07	2,93	0,52	2,39	4,93	17
2010	53	3,13	3,11	0,61	2,09	4,47	19
2011	65	2,81	2,74	0,42	2,14	3,78	15
2012	67	2,61	2,63	0,50	1,34	3,93	19
2013	20	2,75	2,90	0,59	1,39	3,51	21
2014	19	2,59	2,67	0,59	1,70	3,86	23
2015	17	2,56	2,52	0,40	1,93	3,62	16
2016	9	2,37	2,62	0,44	1,71	2,84	19
Media	39	2,77	2,75	0,55	1,89	4,39	20

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 73 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Ca^{2+} en las aguas superficiales de la microcuenca O Abelar. Se observa que las concentraciones máximas están próximas a los caudales máximos, mientras que las concentraciones mínimas se registran durante el período estival y por lo tanto, corresponden a caudales bajos; por ello las pérdidas de Ca^{2+} sigue una tendencia estacional antagónica a la observada en el Río Valiñas.

El Ca^{2+} presenta una tendencia a disminuir en función al tiempo ($r=0,279$; $p<0,01$). En las aguas superficiales de O Abelar, contrariamente a lo observado en el Río Valiñas la concentración de Ca^{2+} (Ca soluble) aumenta con el caudal (Q), como

puede observarse en las Figuras III-10 y III-11 del Anexo III, que corresponden a los resultados obtenidos para el conjunto de todos los datos medidos y sin considerar el dato extraordinariamente elevado tras una aplicación de purín, respectivamente. Las relaciones C/Q son las siguientes: $[Ca^{2+}] = 2,77 \cdot Q^{0,07}$ ($r=0,589$; $p<0,01$) y $[Ca^{2+}] = 2,76 \cdot Q^{0,07}$ ($r=0,616$; $p<0,01$). Conviene subrayar que los coeficientes de correlación de la relación C/Q para el calcio soluble son relativamente elevados. Este resultado sugiere que el contenido de calcio en el suelo tras el cese de las aplicaciones de purín es suficientemente elevado como para ocasionar cierto enriquecimiento en las aguas superficiales, anulando el efecto de dilución. De acuerdo con los resultados de la bibliografía, el aumento de la concentración de calcio soluble con el caudal en aguas superficiales está asociado a una actividad agrícola (THOMPSON et al., 2011; BOTTER et al., 2019). La correlación lineal entre Ca^{2+} y Q es positiva y muy significativa ($r=0,471$; $p<0,01$).

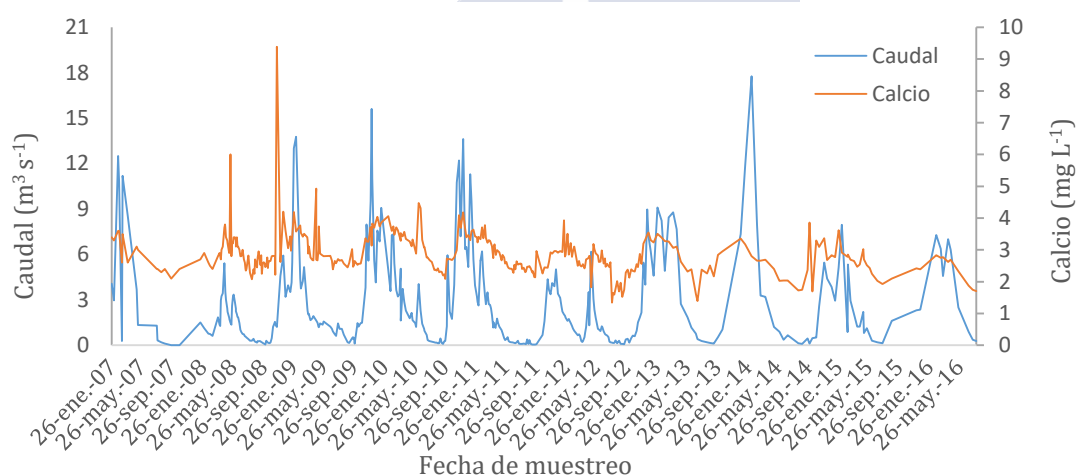


Figura 73: Evolución temporal de la concentración de Ca^{2+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

En la Figura 74 se puede apreciar que la exportación acumulativa de Ca^{2+} , que presenta la típica forma sigmoideal con mayor crecimiento asociado a una mayor precipitación. Por el contrario, las pérdidas de Ca^{2+} entre mayo y septiembre son menores, coincidiendo con el período de baja precipitación. La excepción a este patrón, en general, es el año 2007, en donde a partir de mayo la de la curva prácticamente no ascienden.

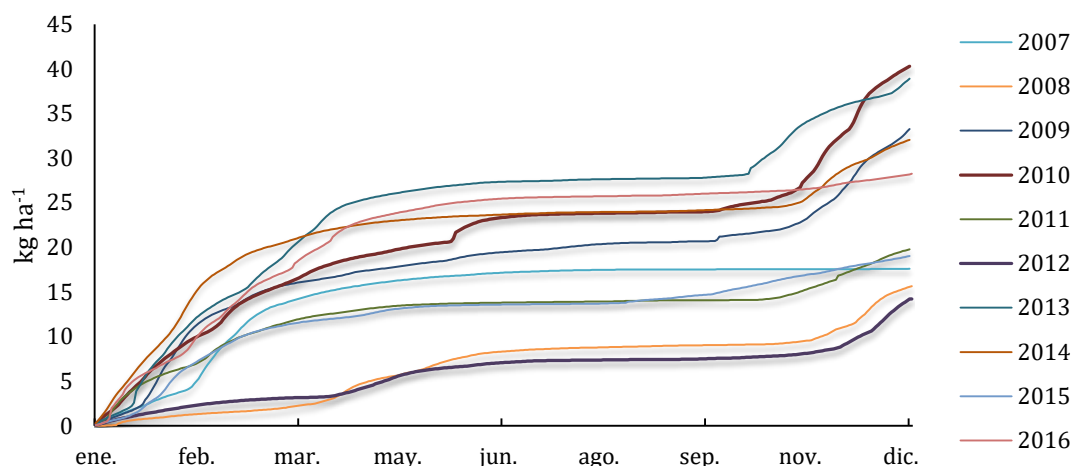


Figura 74: Pérdidas acumuladas de Ca^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio

Las pérdidas de Ca^{2+} a escala mensual variaron entre los $0,07 \text{ kg ha}^{-1}$, observadas en septiembre de 2011 y julio de 2015, y los $9,49 \text{ kg ha}^{-1}$ estimados en enero de 2014 (Tabla 68). Durante los años estudiados las pérdidas de Ca^{2+} en julio, agosto y septiembre fueron inferiores a $0,70 \text{ kg ha}^{-1}$.

Tabla 68: Pérdidas mensuales (kg ha^{-1}) de Ca^{2+} en la en la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	3,16	6,11	4,83	1,64	0,90	0,50	0,27	0,11	0,01	0,01	0,01	0,05
2008	0,95	0,58	0,70	2,60	1,95	1,53	0,41	0,18	0,14	0,14	1,83	4,64
2009	6,25	6,83	2,91	1,33	1,01	1,09	0,60	0,50	0,15	1,22	4,22	7,14
2010	7,36	4,88	4,13	2,62	1,40	2,90	0,47	0,12	0,12	1,42	7,03	7,85
2011	5,76	3,45	2,64	1,20	0,59	0,16	0,09	0,12	0,07	0,21	2,62	2,88
2012	1,70	1,00	0,45	1,11	2,09	0,71	0,28	0,09	0,09	0,30	1,15	5,85
2013	7,91	6,36	6,02	5,01	1,37	0,66	0,21	0,15	0,12	2,92	5,06	3,13
2014	9,49	8,26	3,18	1,66	0,73	0,35	0,25	0,09	0,17	0,33	3,99	3,56
2015	3,77	5,28	2,45	0,89	1,03	0,17	0,07	0,34	0,68	1,53	1,42	1,41
2016	6,91	6,14	5,35	4,62	1,61	0,82	0,23	0,12	0,22	0,29	0,83	1,10

Las pérdidas de Ca^{2+} por períodos estacionales, ascendieron a $20,90 \text{ kg ha}^{-1}$ de media en otoño e invierno y a $5,07 \text{ kg ha}^{-1}$ en primavera y verano (Tabla 69). Los años que presentaron mayores pérdidas de Ca^{2+} acumuladas fueron 2010 y 2013, con $40,30$ y $38,91 \text{ kg ha}^{-1}$, respectivamente; por el contrario, 2012 y 2008 fueron los años con menores valores acumulados, con $14,82$ y $15,65 \text{ kg ha}^{-1}$ (Tabla 69). Por tanto las pérdidas totales de Ca^{2+} en O Abelar son del orden de un tercio inferior a las del Río Valiñas. Las pérdidas de Ca^{2+} durante los seis meses más secos tienen un valor medio del 19,5 % sobre el total anual.

Tabla 69: Variación de las pérdidas de Ca^{2+} (kg ha^{-1}) en los períodos estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Total
2007	3,42	14,19	17,61
2008	6,80	8,85	15,65
2009	4,69	28,58	33,27
2010	7,63	32,67	40,30
2011	2,24	17,55	19,79
2012	4,37	10,45	14,82
2013	7,52	31,39	38,91
2014	3,25	28,81	32,05
2015	3,18	15,85	19,03
2016	7,63	20,63	28,26
Media	5,07	20,90	25,97

A escala anual, no se observó correlación entre las pérdidas de calcio con la precipitación ($r=0,481$), sin embargo, presentó una correlación muy significativa con el caudal ($r=0,936$; $p<0,01$). A escala mensual, presentó correlación con la precipitación ($r=0,654$; $p<0,01$), y con el caudal ($r=0,982$; $p<0,01$).

Las menores concentraciones de Ca^{2+} en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar en comparación con la cuenca del Río Valiñas son un resultado no esperado ya que, en general, los esquistos contienen una mayor proporción de Ca^{2+} que las rocas graníticas. No obstante la comparación de la roca, aunque es muy importante, no es determinante en la composición catiónica del agua. La concentración de Ca^{2+} está controlada por otros factores como el contenido en carbonatos, el pH y los procesos de intercambio catiónico. Si bien la concentración media de Ca^{2+} en el O Abelar es aproximadamente tres veces inferior a la del Río Valiñas, y las pérdidas medias en el primero ($25,97 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) cerca del 75 % de los obtenidos en el segundo. Este resultado se debe a que en O Abelar las concentraciones más elevadas de Ca^{2+} se registraron durante los periodos con caudales más elevados, contrariamente a lo que ocurre en el Río Valiñas.

5.2.3.7 Magnesio (Mg^{2+})

En la microcuenca de O Abelar la concentración media de Mg^{2+} se cifró en $3,27 \text{ mg L}^{-1}$ en los 10 años estudiados, oscilando entre $2,62 \text{ mg L}^{-1}$ en 2016 y $3,77 \text{ mg L}^{-1}$ en 2009. Considerando eventos individuales, la concentración de Mg^{2+} varió de $1,62 \text{ mg L}^{-1}$ en 2012, a $7,20 \text{ mg L}^{-1}$ en 2008 (Tabla 70). El rango de oscilación entre valores máximos y mínimos de Mg^{2+} soluble en O Abelar es más importante que en Río Valiñas. La concentración media de Mg^{2+} en O Abelar es del orden de un 20 % inferior a la del Río Valiñas. Además, en la cuenca de O Abelar las concentraciones medias de Ca^{2+} ($2,77 \text{ mg L}^{-1}$) son inferiores a las de Mg^{2+} , contrariamente a lo obtenido en el Río Valiñas.

El coeficiente de variación (CV) muestra poca dispersión en los datos con un promedio de 10 %, no superando el 20 % (Tabla 70). Estos valores son inferiores, cuando se compara con los obtenidos para Mg^{2+} en la cuenca del Río Valiñas (17 %), como a los obtenidos para Ca^{2+} en O Abelar (20 %).

Tabla 70: Estadística descriptiva de las concentraciones de Mg^{2+} (mg L^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

Mg^{+2}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	3,62	3,60	0,26	2,96	4,00	7
2008	70	3,65	3,65	0,57	2,50	7,20	16
2009	56	3,77	3,64	0,48	3,14	6,49	13
2010	53	3,50	3,48	0,25	2,97	4,28	7
2011	65	3,47	3,44	0,24	2,88	3,99	7
2012	67	3,36	3,47	0,62	1,62	5,04	18
2013	20	2,92	3,00	0,31	1,97	3,26	11
2014	19	2,87	2,94	0,27	1,99	3,15	9
2015	17	2,90	2,86	0,14	2,64	3,15	5
2016	9	2,62	2,68	0,16	2,35	2,78	6
Media	39	3,27	3,28	0,33	2,50	4,33	10

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 75 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Mg^{2+} en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar, y pone de manifiesto que, en general, no existe una tendencia estacional definida. Por ejemplo, en 2017 la concentraciones mínimas de Mg^{2+} coinciden con los mínimos de caudal, pero durante otros años esta tendencia es menos clara, los valores máximos de la serie se midieron en 2008 ($7,20 \text{ mg L}^{-1}$) y 2009 ($6,49 \text{ mg L}^{-1}$).

Al igual que ocurriría con otras bases de cambio (Na^+ , K^+ y Ca^{2+}) se observa una disminución significativa de la concentración de Mg^{2+} ($r=0,603$, $p<0,01$) a lo largo del tiempo. La relación de tipo potencial entre concentración y caudal (Q) obtenida para el Mg^{2+} en O Abelar presenta un débil exponente negativo y se puede observar en el Anexo III, Figura III-12. La ecuación obtenida es la siguiente: $[\text{Mg}^{2+}]=3,38*Q^{0,01}$ ($r=0,205$; $p<0,01$). Este resultado supone que, por término medio, la concentración de Mg^{2+} (Mg soluble) es prácticamente constante en los años posteriores al cese de la adición de purín, lo que se puede interpretar como un comportamiento quimiostático (HUNSAKER and MOATAR et al., 2017; BOTTER et al., 2019). Por tanto, la adición de purín en cantidades elevadas también neutralizaría el efecto de dilución para el Mg soluble.

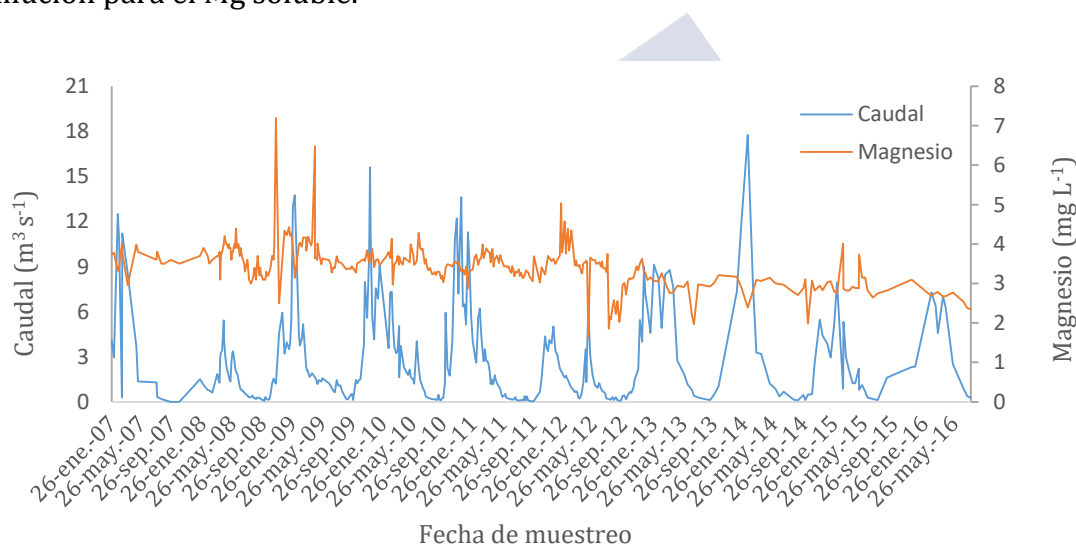


Figura 75: Evolución temporal de la concentración de Mg^{2+} y el caudal en aguas de la cuenca de O Abelar durante el período de estudio.

En la Figura 76 se presentan las pérdidas acumulativas de Mg^{2+} en la microcuenca de O Abelar. Las curvas de exportación para Mg^{2+} son muy similares a las obtenidas para Ca^{2+} en esta microcuenca. Con respecto al Río Valiñas, presentan menores incrementos durante la época estival, y por lo tanto, en esta estación presentan un aspecto más plano.

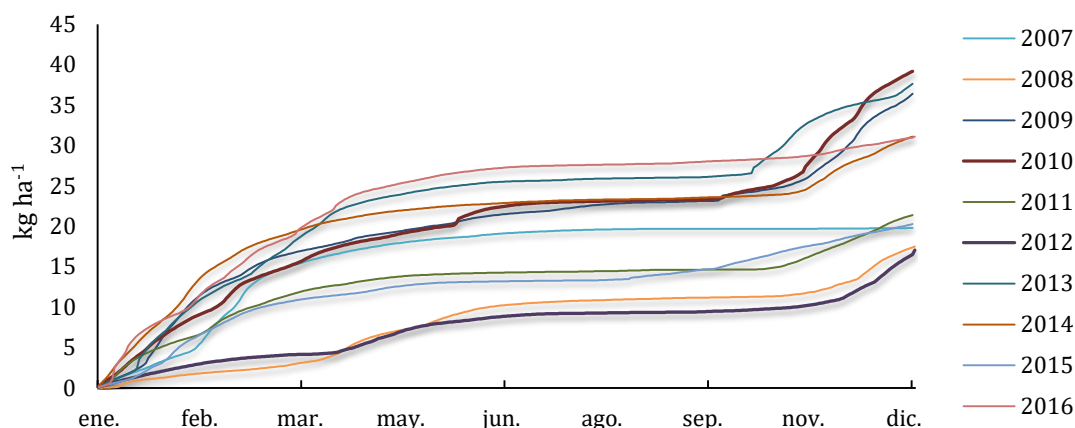


Figura 76: Pérdidas acumuladas de Mg^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.

En la microcuenca de O Abelar las menores pérdidas de Mg^{2+} se observaron en los meses de septiembre, octubre y noviembre del año 2007, con valores en torno a 0,01-0,02 $kg\ ha^{-1}$, mientras que el valor más elevado fue observado en el mes de enero de 2014, con 8,7 $kg\ ha^{-1}$ (Tabla 71). Durante los meses de julio, agosto y septiembre de todos los años estudiados las exportaciones de Mg^{2+} fueron siempre inferiores a 1 $kg\ ha^{-1}$ y frecuentemente inferiores a 0,5 $kg\ ha^{-1}$.

Tabla 71: Pérdidas mensuales ($kg\ ha^{-1}$) de Mg^{2+} en la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	3,48	5,91	5,95	1,95	1,14	0,68	0,41	0,17	0,01	0,02	0,02	0,08
2008	1,30	0,81	0,97	3,04	2,20	1,91	0,54	0,23	0,18	0,18	1,66	4,48
2009	6,90	6,46	3,50	1,90	1,31	1,40	0,80	0,67	0,19	1,61	4,68	7,00
2010	6,71	4,67	4,13	2,73	1,60	2,61	0,60	0,16	0,16	1,80	7,21	6,81
2011	5,28	3,58	2,95	1,46	0,77	0,23	0,12	0,16	0,09	0,28	2,95	3,51
2012	2,16	1,35	0,63	1,44	2,36	0,91	0,38	0,12	0,12	0,39	1,43	5,78
2013	7,10	5,78	5,59	4,59	1,60	0,85	0,27	0,19	0,14	3,17	5,40	2,96
2014	8,73	7,23	3,50	1,92	0,98	0,51	0,36	0,14	0,21	0,33	3,56	3,63
2015	3,46	4,91	2,51	1,01	1,09	0,21	0,10	0,46	0,91	2,01	1,81	1,79
2016	8,60	5,81	5,32	4,66	1,84	1,03	0,31	0,17	0,31	0,40	1,15	1,52

Cuando se consideran las pérdidas de Mg^{2+} por períodos estacionales, los mayores registros en la microcuenca de O Abelar se observaron en otoño e invierno, con una media de 21,3 $kg\ ha^{-1}$, mientras que los menores con 5,9 $kg\ ha^{-1}$, se observaron durante primavera y verano (Tabla 72). La diferencia entre períodos estacionales es poco acusada en el año 2008, ya que durante el mismo las exportaciones máximas corresponden a los meses de diciembre, abril y mayo. Las

pérdidas de Mg^{2+} durante los seis meses más secos suponen un 21,6 % del total anual.

Tabla 72: Variación de las pérdidas de Mg^{2+} ($kg\ ha^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	4,36	15,45	19,80
2008	8,11	9,40	17,50
2009	6,27	30,15	36,41
2010	7,86	31,33	39,19
2011	2,83	18,56	21,39
2012	5,32	11,74	17,07
2013	7,65	30,00	37,65
2014	4,13	26,98	31,10
2015	3,78	16,51	20,29
2016	8,32	22,79	31,11
Media	5,86	21,29	27,15

A escala anual las mayores pérdidas acumuladas de Mg^{2+} se observaron en 2010 y 2013, con 39,2 y 37,7 $kg\ ha^{-1}$, respectivamente. Siendo 2012 y 2008, los años con menores valores acumulados, con 17,1 y 17,5 $kg\ ha^{-1}$, respectivamente (Tabla 72) y coincidiendo con los años de menor precipitación anual (Tabla 72). La media de los años se cifra en 27,15 $kg\ ha^{-1}$.

Aunque la concentración media de Mg^{2+} en las aguas superficiales en la microcuenca de O Abelar fue ligeramente inferior a la de la cuenca del Río Valiñas, las pérdidas máximas de este catión fueron 30 % superiores a las máximas estimadas para el Río Valiñas, siendo las mayores pérdidas durante el período de otoño e invierno.

A escala anual no se observó correlación entre las pérdidas de Mg^{2+} con la precipitación ($r=0,529$), sin embargo, presentó una correlación muy significativa con el caudal ($r=0,932$). A escala mensual, presentó correlación con la precipitación ($r=0,668$; $p<0,01$), y con el caudal ($r=0,983$; $p<0,01$) presentó una correlación muy significativa. La importante disminución de la concentración de Mg^{2+} a lo largo del tiempo pone de manifiesto que la aplicación de purín ha afectado en mayor medida al Mg^{2+} que al Ca^{2+} .

Los resultados obtenidos sugieren que, en ausencia de aplicación de purín las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} en O Abelar deben de ser más próximas o semejantes.

5.2.3.8 Hierro (Fe²⁺)

La concentración media de Fe²⁺ en aguas muestreadas en el cierre de la microcuenca de O Abelar se cifró en 6,15 µg L⁻¹ para los 10 años estudiados, oscilando entre 2,73 µg L⁻¹ en 2010 y 10,30 µg L⁻¹ en 2016 (Tabla 73). Considerando eventos individuales, la concentración de Fe²⁺ osciló notablemente, entre un mínimo de 0,05 µg L⁻¹ y un máximo de 144,00 µg L⁻¹ en 2008 (Tabla 73). La concentración de 144,00 µg L⁻¹ registrada en 2008 corresponde al evento medido tras la aplicación de cantidades excepcionales de purines. Prescindiendo de este dato, el máximo durante 2008 es de 40,80 µg L⁻¹, la media se cifra en 4,50 µg L⁻¹ y la media global de los 10 años disminuyen 5,95 µg L⁻¹ por tanto, las concentraciones de Fe²⁺ en O Abelar son por término medio del orden de cinco veces inferiores a los del Río Valiñas.

Existe una importante dispersión en las concentraciones de Fe²⁺ (Tabla 73) de modo que el coeficiente de variación (CV) ha sido más elevado en O Abelar con respecto al Valiñas en la mayor parte de los años estudiados. Pero si no se tiene en cuenta el dato de 2008 asociado a la aplicación de purines el CV de este año se reduce a 168 % y el global se cifra en 11 %. Los valores de CV de O Abelar superan a los obtenidos en el Río Valiñas, y ello a pesar de que en este último se midieron picos de Fe²⁺ superiores a 150 µg L⁻¹ durante 7 de los 14 años estudiados.

Tabla 73: Estadística descriptiva de las concentraciones de Fe²⁺ (µg L⁻¹) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

Fe ²⁺	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	7,09	3,77	6,92	1,16	26,60	98
2008	70	6,00	1,99	17,91	0,05	144,00	298
2009	56	4,18	3,50	2,77	0,42	13,37	66
2010	53	2,73	2,11	2,21	0,46	11,74	81
2011	65	5,08	2,50	6,09	2,50	47,43	120
2012	67	7,28	4,66	9,23	2,50	71,05	127
2013	20	5,53	4,09	4,53	2,50	22,93	82
2014	19	8,11	3,86	9,71	2,00	41,30	120
2015	17	5,20	3,10	5,93	2,00	27,80	114
2016	9	10,30	4,80	14,02	2,40	48,50	136
Media	39	6,15	3,44	7,93	1,60	45,47	124

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 77 se presenta la evolución temporal de los caudales y las concentraciones de Fe²⁺ en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar. Se observa que las concentraciones no se asocian a períodos de caudal alto o bajo, del mismo modo que sucedió en el Río Valiñas.

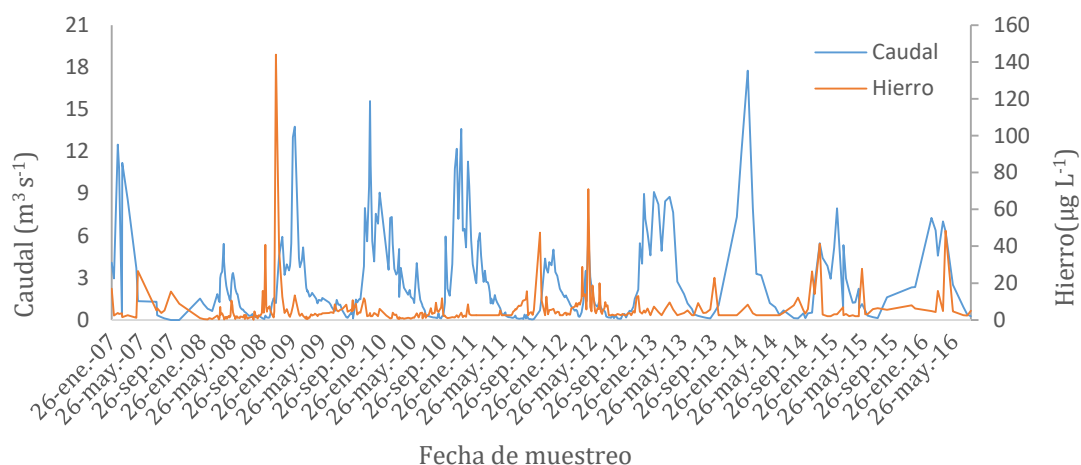


Figura 77: Evolución temporal de la concentración de Fe^{2+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

La concentración de Fe^{2+} (Fe soluble) también se incrementó notablemente tras la adición de purín, por lo que las relaciones entre concentración y caudal (Q) se calcularon con y sin el dato más elevado asociado a la aplicación de purín y se presentan en el Anexo III, Figuras III-13 y III-14, respectivamente. Las expresiones obtenidas en el primer y el segundo caso son: $[\text{Fe}^{2+}] = 3,48 \cdot Q^{-0,08}$ ($r=0,146$; $p<0,01$) y $[\text{Fe}^{2+}] = 3,45 \cdot Q^{-0,08}$ ($r=0,150$; $p<0,01$), lo que supone una débil tendencia a la disminución de la concentración de Fe soluble en función del Q, tendencia que es inversa a la obtenida en el Río Valiñas. La adición intensiva de purín puede modificar diversos factores que afectan a la movilidad del Fe soluble como el potencial redox o el pH del suelo y estos efectos serían más importantes sobre el enriquecimiento en Fe soluble con caudales bajos que con caudales punta. Por otra parte BERNÁRDEZ et al. (2013) encontraron exponentes b negativos, con valores absolutos más elevados, para la relación C/Q en los Ríos Sor, Mera y Landro.

En la Figura 78 se observa las curvas de pérdidas de Fe^{2+} en la microcuenca de O Abelar, que tienden a ser más planas en la estación comparadas con del Río Valiñas.

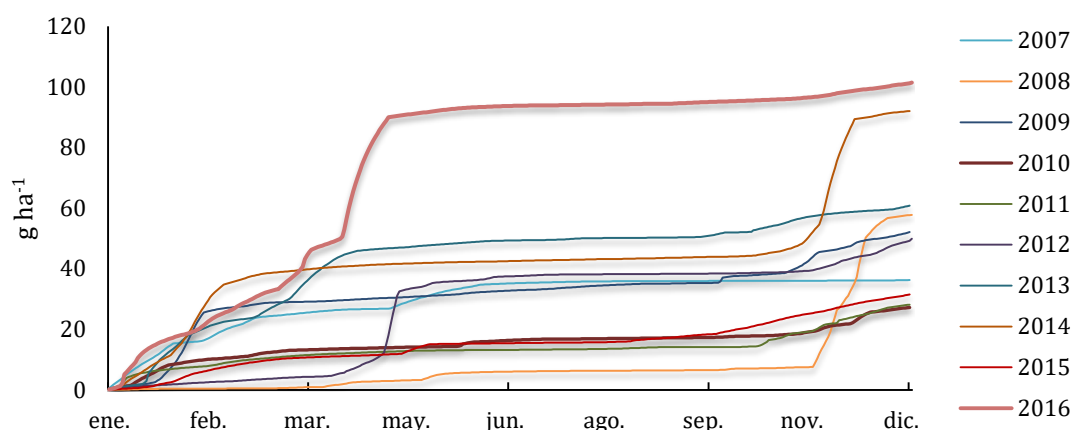


Figura 78: Pérdidas acumuladas de Fe^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.

Las mayores pérdidas de Fe^{+} en la microcuenca de O Abelar se observaron entre noviembre y mayo. Sin embargo, durante algunos años las pérdidas tienden a agruparse en par meses. Por ejemplo, en 2008 más del 80 % de la exportación ocurre en noviembre y diciembre. A escala mensual, los valores más bajos de pérdida de Fe^{2+} para todo el período de estudio se detectaron en los meses de septiembre, octubre y noviembre de 2008 con 0,03, 0,08 y 0,05 g ha^{-1} , respectivamente, y los valores más elevados con 37,7 g ha^{-1} corresponden de 2016 (Tabla 74). Durante los meses de julio, agosto y septiembre de las pérdidas de Fe^{2+} solo superan 1 g ha^{-1} tres veces en los años estudiados.

Tabla 74: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Fe^{2+} en la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	15,39	5,81	4,25	1,27	5,35	3,03	0,60	0,23	0,03	0,08	0,05	0,19
2008	0,39	0,11	0,42	1,87	2,36	0,87	0,25	0,13	0,16	0,66	21,80	28,72
2009	8,91	18,46	1,73	1,02	1,11	1,47	1,18	1,14	0,29	3,05	8,39	5,37
2010	8,57	2,23	2,42	0,58	0,48	2,01	0,52	0,23	0,27	0,70	3,53	5,66
2011	7,03	2,49	1,94	0,98	0,62	0,17	0,18	0,49	0,24	2,68	6,33	4,97
2012	1,90	1,15	1,27	5,53	25,75	1,86	0,67	0,13	0,13	0,41	3,92	7,17
2013	14,00	9,12	12,26	10,94	1,68	1,29	0,58	0,35	0,58	3,49	4,20	2,33
2014	13,09	22,89	3,71	1,56	0,79	0,44	0,47	0,44	0,50	1,61	34,06	12,47
2015	2,99	5,30	2,41	0,76	3,70	0,27	0,23	0,91	1,77	4,48	4,62	4,07
2016	17,49	10,38	16,57	37,71	10,15	1,40	0,34	0,35	0,64	0,84	2,39	3,17

Cuando se consideran las pérdidas de Fe^{2+} por períodos estacionales, por término medio los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de 39,6 g ha^{-1} , mientras que los menores registros, con una media de 14,1 g ha^{-1} se aprecian durante primavera y verano (Figura 76). Sin embargo, durante el

año 2016, el valor de las pérdidas de Fe^{+2} en ambos períodos fue muy similar y en el año de 2012 se registran mayores pérdidas en primavera y verano.

A escala anual, las mayores pérdidas de hierro se observaron en 2016 y 2014 con valores 92,0 y 101,4 g ha⁻¹ acumulado. Por el contrario, en 2010 y 2011 se observaron los menores valores acumulados, con 27,2 y 28,1 g ha⁻¹, respectivamente (Figura 76). Las pérdidas de Fe^{2+} durante los seis meses más secos tienen un valor medio del 26,3 % sobre el total anual, esta relación es superior a la que correspondiente al caudal estival con respecto al caudal total en O Abelar, que se cifra en un 21,7 %. Sin embargo, también hay que reseñar que las pérdidas de Fe^{+2} en la estación seca pueden oscilar entre 2,40 % y 49,9 %.

A escala anual, tanto las correlaciones entre precipitación y pérdidas de Fe^{+2} ($r=0,409$; $p>0,05$) como entre el caudal y las pérdidas de Fe^{+2} ($r=0,494$; $p>0,05$) no fueron significativas. A escala mensual, dichas correlaciones aumentaron para la precipitación ($r=0,437$; $p<0,01$) y sobre todo para el caudal ($r=0,625$; $p<0,01$) y presentaron correlaciones significativas.

Tabla 75: Variación de las pérdidas de Fe^{+2} (g ha⁻¹) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	10,50	25,78	36,28
2008	5,65	52,12	57,77
2009	6,21	45,91	52,12
2010	4,10	23,12	27,21
2011	2,68	25,44	28,12
2012	34,08	15,82	49,90
2013	15,41	45,41	60,82
2014	4,20	87,83	92,03
2015	7,64	23,88	31,51
2016	50,60	50,84	101,44
Media	14,11	39,61	53,72

La concentración media de Fe^{+2} en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar del orden de cuatro a cinco veces inferior a la registrada en la cuenca del Río Valiñas. La variabilidad temporal de las concentraciones de este elemento fue muy elevada en ambas cuencas, si bien en O Abelar el coeficiente de variación (CV) superó el 120 %, mientras que en el Río Valiñas no alcanzó el 75 %. Por otra parte, las pérdidas estimadas de este elemento fueron muy diferentes en ambas cuencas, destacando el hecho de que las pérdidas estimadas para otoño e invierno en O Abelar fueron prácticamente iguales a las estimadas en el Río Valiñas para

primavera y verano. Las pérdidas totales en O Abelar fueron menos de la mitad de las estimadas para el Río Valiñas. Las diferencias observadas en la dinámica de las concentraciones y pérdidas de Fe^{2+} entre ambas cuencas pueden deberse a distintos factores como hidrológicos y geoquímicos. Los datos obtenidos sugieren que entre estos factores los fenómenos de oxidación-reducción asociadas a la hidromorfía y la evolución de las formas solubles de Fe^{2+} a lo largo del cauce pueden jugar un papel importante, sin embargo, las pérdidas totales de Fe^{2+} en la microcuenca de O Abelar, aunque inferiores a los del Río Valiñas son similares a los citados por BERNÁRDEZ et al. (2013) en los ríos Sor, Mera, Landro y Oitabén que se cifran en 8,00; 3,30; 10,20 y 8,57 $\text{kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ respectivamente.



5.2.3.9 Manganese (Mn^{2+})

La concentración media de Mn^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar se cifró en $21,04 \mu g L^{-1}$ para los 10 años estudiado, oscilando entre $9,34 \mu g L^{-1}$ en 2016 y $32,24 \mu g L^{-1}$ en 2010 (Tabla 76). Considerando eventos individuales, en 2009 se midió la concentración mínima de $0,08 \mu g L^{-1}$ y la máxima de $137,17 \mu g L^{-1}$. Por tanto, los valores media de Mn^{2+} disuelto son del orden de 6 a 7 veces superiores en O Abelar, en relación con el Río Valiñas, este resultado es constante con la mayor proporción de Mn^{2+} que contienen los esquistos de Ordenes, el material de partida en O Abelar. Las concentraciones mínimas de Mn^{2+} no obstante pueden ser del mismo orden de magnitud en las dos cuencas durante algunos de los años estudiados.

Se aprecia una gran dispersión en las concentraciones de Mn^{2+} , siendo el coeficiente de variación (CV) de 100 % en promedio (Tabla 76), este promedio oscila entre 71 % y 154 % a escala anual.

Tabla 76: Estadística descriptiva de las concentraciones de Mn^{2+} ($\mu g L^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

Mn^{2+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	25,00	6,20	27,83	0,40	69,10	111
2008	70	13,65	2,07	21,01	0,08	117,00	154
2009	56	29,50	20,29	31,03	0,11	122,46	105
2010	53	32,24	39,60	28,19	0,15	133,00	87
2011	65	29,56	19,10	31,72	2,14	137,17	107
2012	67	13,45	10,99	11,51	0,49	48,72	86
2013	20	20,25	30,09	17,10	0,18	43,85	84
2014	19	21,90	22,43	15,48	0,40	49,90	71
2015	17	15,49	12,40	13,38	1,40	41,60	86
2016	9	9,34	5,40	9,92	1,60	30,10	106
Media	39	21,04	16,86	20,72	0,70	79,30	100

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 79 se presenta la evolución temporal de los caudales y de la concentración Mn^{2+} en la microcuenca de O Abelar. Se observa que las concentraciones de Mn^{2+} en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar muestra oscilación estacional de modo que las mayores concentraciones tienden a ocurrir durante episodios de caudal elevado mientras que las concentraciones mínimas ocurren durante la estación seca, por lo que están asociadas a caudales bajos. Por tanto, se aprecia una clara oscilación temporal en O Abelar, contrariamente a lo observado en el Río Valiñas. Se observó una disminución de

Mn^{2+} en función del tiempo, como la que se detectó para otros elementos asociados a los fertilizantes aportados históricamente a los suelos de esta cuenca.

Las concentraciones de Mn^{2+} (Mn soluble) en las aguas superficiales de O Abelar son del orden de 4 veces más elevadas que en el Río Valiñas, debido a la presencia de minerales como la pirolusita (MnO_2) en los Esquistos de Órdenes. La relación entre concentración de Mn soluble y caudal (Q) se presenta en el Anexo III, Figura III-15, y pone de manifiesto que ambas variables se encuentran en fase, de modo que, al aumentar la concentración, aumenta el Q y viceversa. Cuando se ajusta un modelo de tipo potencial se obtiene la ecuación: $[\text{Mn}^{2+}] = 6,95 \cdot \text{Q}^{0,70}$ ($r=0,591$; $p<0,01$), y al ajustar un modelo lineal resulta: $[\text{Mn}^{2+}] = 5,25 \cdot \text{Q} + 9,47$ ($r=0,600$; $p<0,01$). Es notable el hecho de que en O Abelar las concentraciones de SO_4^{2-} y Mn^{2+} también oscilen en fase. El enriquecimiento en Mn^{2+} cuando aumenta el Q ($b=0,70$) de las aguas superficiales de O Abelar es más elevado que el obtenido en el Río Valiñas ($b=0,25$). Dada la elevada disponibilidad de manganeso en los Esquistos de Órdenes, el Mn soluble en las aguas superficiales de O Abelar está limitado por el transporte y no por el origen o fuente del mismo. BERNÁRDEZ et al. (2013) también encontraron exponentes b positivos para la relación C/Q en los Ríos Sor, Mera y Landro.

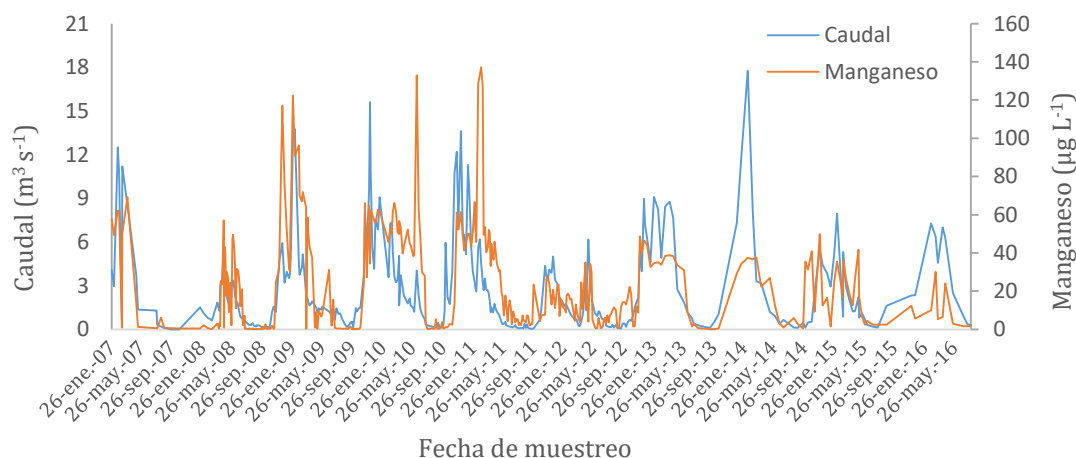


Figura 79: Evolución temporal de la concentración de Mn^{2+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

En la Figura 80 se observa que las curvas acumulativas de las pérdidas de Mn^{2+} en la microcuenca de O Abelar que son más elevadas que en la cuenca del Río Valiñas. Las mayores pérdidas ocurrieron en 2010 y 2009, se aprecian importantes diferencias en relación con otros años, pero no tan importantes como las observadas

en la cuenca del Río Valiñas. Las curvas acumulativas de O Abelar son más continuas que las del Río Valiñas, tienden a presentar una forma más plana en la estación seca, debido a la relación positiva entre concentración y caudal.

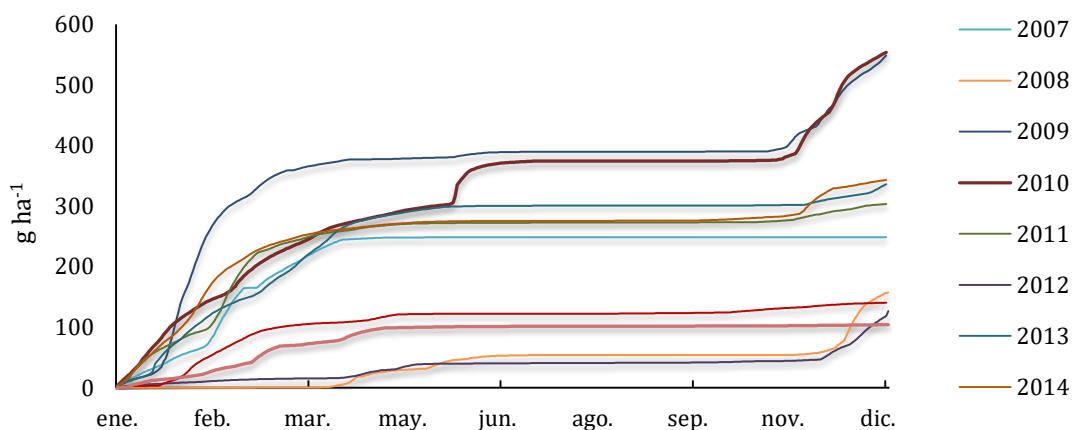


Figura 80: Pérdidas acumuladas de Mn^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.

A escala mensual, los valores más bajos de pérdidas de Mn^{2+} para todo el período de estudio se detectaron en septiembre, octubre y noviembre de 2008, no alcanzando $0,01 \text{ g ha}^{-1}$, mientras que los valores más elevados con 171,5 y $138,5 \text{ g ha}^{-1}$, se observaron en febrero y enero de 2009, respectivamente (Tabla 77). En agosto y septiembre de todos los años estudiados las pérdidas fueron siempre inferiores a 1 g ha^{-1} .

Tabla 77: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Mn^{2+} en la microcuenca de O Abelar

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	53,59	103,20	58,45	31,51	1,55	0,17	0,06	0,14	0,00	0,00	0,00	0,01
2008	0,25	0,26	0,47	21,99	14,83	15,12	1,07	0,03	0,02	0,04	5,60	97,66
2009	138,48	171,48	54,34	12,73	2,75	8,99	0,90	0,09	0,04	0,18	51,21	107,23
2010	114,34	62,74	65,63	36,91	20,39	70,05	4,04	0,04	0,05	0,87	69,13	109,49
2011	80,14	108,69	58,71	17,74	6,32	0,82	0,22	0,21	0,22	0,55	13,16	16,61
2012	8,48	4,88	2,07	10,62	13,71	0,66	0,43	0,47	0,47	2,31	4,98	77,56
2013	79,78	64,96	71,39	62,64	17,78	3,88	0,18	0,03	0,01	0,50	7,50	27,31
2014	98,18	110,47	43,65	14,31	7,52	1,24	0,11	0,28	0,24	4,55	36,70	25,95
2015	17,58	60,45	26,87	7,01	10,10	0,26	0,09	0,41	0,81	4,71	7,26	5,06
2016	17,07	21,63	33,88	22,50	5,39	0,89	0,21	0,13	0,24	0,31	0,88	1,16

Cuando se consideran las pérdidas de Mn^{+2} por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con $241,1 \text{ g ha}^{-1}$ en promedio,

mientras que los menores, con una media de 45,2 g ha⁻¹, se observaron durante primavera y verano (Tabla 78).

Tabla 78: Variación de las pérdidas de Mn²⁺ (g ha⁻¹) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	33,45	215,26	248,71
2008	53,05	104,27	157,32
2009	25,50	522,92	548,42
2010	131,48	422,20	553,68
2011	25,53	277,86	303,39
2012	26,36	100,28	126,64
2013	84,51	251,43	335,95
2014	23,71	319,50	343,21
2015	18,67	121,93	140,60
2016	29,36	74,93	104,29
Media	45,16	241,06	286,22

A escala anual las mayores pérdidas acumuladas de Mn²⁺ se observaron en 2010 y 2009 con valores de 553,68 y 548,42 g ha⁻¹, respectivamente; siendo 2016 y 2012 los años con menores valores acumulados, con 104,29 y 126,64 g ha⁻¹, respectivamente. Las pérdidas de Mn²⁺ durante los seis meses más secos tienen un valor medio del 15,8 % sobre el total anual, que son menores que la proporción de caudal durante estos meses.

A escala anual, las pérdidas de Mn²⁺ no presentó una correlación significativa con la precipitación ($r=0,396$; $p < 0,05$) y tampoco con el caudal ($r=0,489$; $p < 0,01$). A escala mensual, las correlaciones fueron más elevadas, tanto con la precipitación ($r=0,469$; $p < 0,01$) como con el caudal ($r=0,779$; $p < 0,01$).

Las elevadas concentraciones medias de Mn²⁺ determinadas O Abelar (21,04 µg L⁻¹) en comparación con las obtenidas en el Río Valiñas (3,16 µg L⁻¹), están en relación, en primer lugar con el material de partida, dado que el contenido en Mn²⁺ de los suelos sobre esquisto, incluyendo los esquistos del Complejo de Órdenes, es mucho más alto que el de los suelos sobre granito (MACÍAS VÁZQUEZ y CALVO DE ANTA, 2009). Las concentraciones de Mn²⁺ soluble en O Abelar también son más elevadas que las encontradas previamente en estudios llevados a cabo en Galicia (PALLEIRO et al., 2016; SOTO VARELA et al., 2017). El rango de oscilación del Mn²⁺ en O Abelar varía entre 0,08 y 137,17 µg L⁻¹, siendo más elevado que en el Río

Valiñas. Los coeficientes de variación (CV) son considerables en los dos sitios, pero más elevados en el Río Valiñas (169%) que en O Abelar (100 %).

Los valores medios obtenidos en O Abelar, son inferiores a la media mundial de $34 \mu\text{g L}^{-1}$ estimada por GAILLARDET et al. (2005); sin embargo, los datos medios presentados por estos autores pueden estar sesgados por el peso atribuido al Río Amazonas y otros ríos tropicales, en donde la meteorización y liberación de Mn^{2+} es muy intensa, en comparación con otras zonas climáticas.

Como ya se mencionó anteriormente, mientras que en el Río Valiñas no se puso en evidencia oscilación estacional de las concentraciones de Mn^{2+} , en O Abelar, dichas concentraciones aumentan rápidamente al iniciarse la estación húmeda y son muy bajas en la estación seca, de modo que se encuentran en fase con el caudal, con el que se correlacionan lineal y positivamente. Son numerosos los factores que pueden afectar a la solubilidad del Mn^{2+} y de otros metales pesados, incluyendo fenómenos de adsorción, pH, sólidos en suspensión, procesos hidrológicos de mezcla, pero en este caso parece que juegan un papel menor. En efecto, en O Abelar, los demás componentes mayoritarios o minoritarios estudiados, o bien no presentan oscilaciones relativas tan amplias entre estaciones como las de Mn^{2+} , o bien se caracterizan por la ausencia de este tipo de oscilación.

Una vez descartados otros factores, los fenómenos de oxidación-reducción podrían explicar el hecho de que las oscilaciones de la concentración de Mn^{2+} se encuentren en fase con las oscilaciones de caudal. La oxidación del Mn^{2+} originando el ion mangánico tetravalente es llevada a cabo por la actividad bacteriana. Este ion tetravalente (Mn^{4+}) forma un dióxido (MnO_2) insoluble en agua que precipita o puede cristalizar originando el mineral pirolusita. La pirolusita es un mineral que se observa con frecuencia en hábito dendrítico en los esquistos de Órdenes. Por tanto, durante la estación húmeda, las condiciones anóxicas favorecerían la presencia Mn^{2+} , incrementando la concentración de Mn^{2+} , mientras que durante el estío prevalece la especie química Mn^{4+} .

Este tipo de oscilación estacional del Mn^{2+} en fase con el caudal ha sido observada a diferente escala en el Río Mississippi (SHILLER et al., 1997), en donde también se puso en evidencia un patrón de distribución temporal similar para el Fe, que fue explicada por fenómenos de oxidación-reducción, una vez descartado el efecto de otros factores y procesos. En O Abelar, sin embargo, no se observó

estacionalidad en las concentraciones de Fe^{2+} y no se encontró correlación significativa entre las concentraciones de Fe^{2+} y Mn^{2+} ; estos resultados ponen de manifiesto que, a pesar de algunas similitudes entre la dinámica de Fe^{2+} y Mn^{2+} , los factores y procesos que afectan a la solubilización de estos dos elementos pueden presentar notables diferencias.



5.2.3.10 Cobre (Cu^{2+})

La concentración media de Cu^{2+} determinada en el cierre de la microcuenca de O Abelar se cifró en $0,97 \mu\text{g L}^{-1}$ siendo un poco inferior a la medida en el Río Valiñas, para los 10 años estudiados; a escala anual las medias oscilan entre $0,31 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2010 y $2,41 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2015 (Tabla 79). Las concentraciones de este catión a escala de eventos variaron desde $0,00 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2011 y $14,10 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2015.

El coeficiente de variación (CV) ha sido de 83 % en promedio; 2007 y 2015 fueron los años con mayor dispersión (Tabla 79). Por término medio los CVs de la concentración de Cu^{2+} son superiores en O Abelar con respecto al Río Valiñas pero durante algunos años fueron más elevados en la primera de estas cuencas.

Tabla 79: Estadística descriptiva de las concentraciones de Cu^{2+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

Cu^{2+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	1,34	0,40	2,58	0,17	10,70	192
2008	70	0,47	0,28	0,53	0,13	2,71	113
2009	56	0,32	0,29	0,14	0,12	0,78	43
2010	53	0,31	0,25	0,15	0,12	0,84	48
2011	65	0,79	0,58	0,42	0,00	2,13	53
2012	67	0,97	0,71	0,61	0,50	3,87	64
2013	20	0,67	0,58	0,29	0,50	1,53	43
2014	19	1,33	1,50	0,55	0,60	3,10	42
2015	17	2,41	1,20	3,79	0,40	14,10	158
2016	9	1,09	0,90	0,77	0,30	2,90	70
Media	39	0,97	0,67	0,98	0,28	4,27	83

En la Figura 81 se presenta la evolución temporal de los caudales (Q) y de las concentraciones de Cu^{2+} en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar. Al igual que en el Río Valiñas no se observa una tendencia estacional, de la concentración Cu^{2+} , ni tampoco relación significativa entre concentración y caudal. Excepto en 2007 y 2015 no se registraron eventos con concentraciones superiores a $4 \mu\text{g L}^{-1}$. Sin embargo, el 2 de junio de 2015 se registró el valor más alto de la serie con $14,10 \mu\text{g L}^{-1}$ y el 14 de agosto de 2007 se obtuvo un pico de $10,70 \mu\text{g L}^{-1}$.

El Cu^{2+} (Cu soluble) en las aguas superficiales de O Abelar presentó concentraciones medias inferiores a las medidas en el Río Valiñas, y en ambas series de datos se observaron algunos valores superiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$. La ecuación C/Q de tipo potencial obtenida en O Abelar, que se presenta en el Anexo III, Figura III-16, es

la siguiente: $[Cu^{2+}] = 0,51 \cdot Q^{-0,06}$ ($r=0,132$; $p<0,01$), lo que indica una débil disminución de la concentración de Cu soluble con el caudal. El valor del exponente b de la relación C/Q es negativo en O Abelar ($b=-0,06$) y positivo en el Río Valiñas ($b=0,03$), pero en los dos casos está muy próximo a cero, lo que sugiere condiciones que se acercan a las de quimiostasis en ambos sitios. Por otra parte BERNÁRDEZ et al. (2013) encontraron exponentes positivos para la relación C/Q, con valores superiores a $b=0,28$, en los Ríos Sor, Mera y Landro

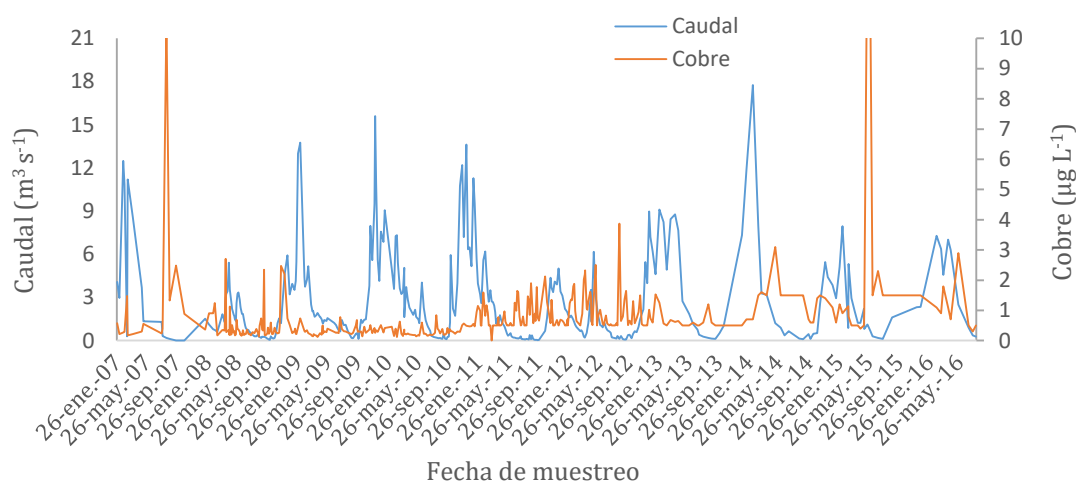


Figura 81: Evolución temporal de la concentración de Cu^{2+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

En la Figura 82 se observa que las curvas acumulativas de las pérdidas de Cu^{2+} en la microcuenca de O Abelar. Dichas curvas en general son muy regulares y más planas que los que corresponden al Río Valiñas, lo que está de acuerdo con la presencia de un menor número de eventos con concentraciones elevadas y por tanto CV inferiores en O Abelar.

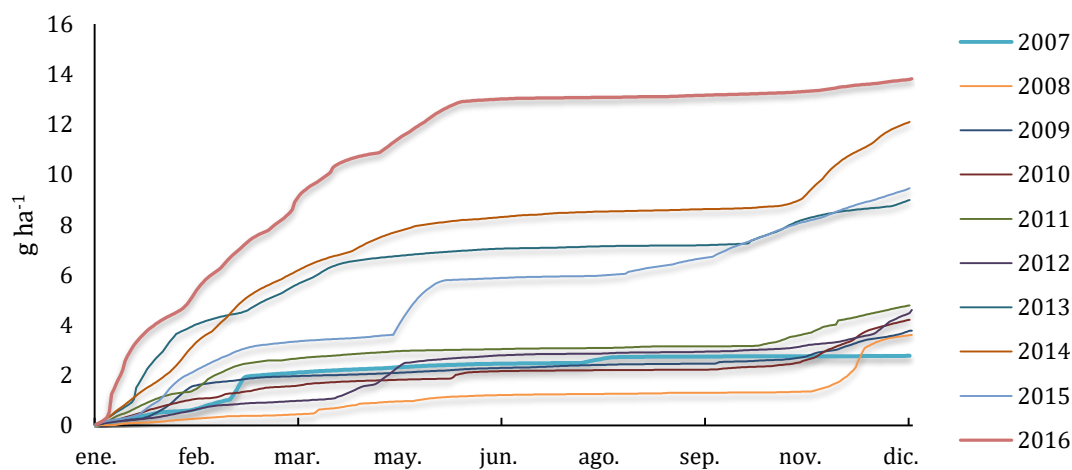


Figura 82: Pérdidas acumuladas de Cu^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.

A escala mensual, las mayores pérdidas de Cu^{2+} en la microcuenca de O Abelar se observaron entre noviembre y mayo, el valor más bajo de pérdida de Cu^{2+} para todo el período de estudio se detectó en septiembre, octubre y noviembre de 2007 y septiembre de 2010 con $0,01 \text{ g ha}^{-1}$ y el valor más elevado con $4,22 \text{ g ha}^{-1}$ se registró en enero de 2016 (Tabla 80). En julio, agosto de todos los años estudiados las exportaciones fueron inferiores a $0,26 \text{ g ha}^{-1}$.

Tabla 80: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Cu^{2+} en la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	0,53	0,46	1,11	0,15	0,14	0,08	0,03	0,25	0,01	0,01	0,01	0,02
2008	0,15	0,21	0,08	0,43	0,21	0,12	0,04	0,02	0,03	0,02	0,52	1,77
2009	0,65	1,10	0,21	0,08	0,12	0,12	0,09	0,07	0,02	0,14	0,46	0,71
2010	0,76	0,48	0,33	0,20	0,08	0,31	0,03	0,02	0,01	0,15	0,83	1,00
2011	1,15	1,04	0,47	0,21	0,13	0,04	0,03	0,05	0,03	0,15	0,89	0,58
2012	0,37	0,46	0,16	0,59	1,04	0,18	0,06	0,06	0,03	0,10	0,32	1,24
2013	2,95	1,42	1,20	1,03	0,27	0,17	0,06	0,06	0,02	0,49	0,84	0,47
2014	1,92	2,35	1,84	1,05	0,88	0,26	0,18	0,08	0,07	0,11	1,79	1,57
2015	1,14	1,62	0,58	0,16	2,02	0,35	0,07	0,25	0,48	1,02	0,88	0,88
2016	4,22	2,38	2,44	1,73	1,59	0,66	0,05	0,04	0,07	0,09	0,24	0,32

Cuando se consideran las pérdidas de Cu^{2+} por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de $5,14 \text{ g ha}^{-1}$, mientras que los menores, con una media de $1,67 \text{ g ha}^{-1}$, corresponden a primavera y verano (Tabla 81).

A escala anual las mayores pérdidas acumuladas de Cu^{2+} se observaron en 2016 y 2014 con valores de $13,81$ y $12,09 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente. Siendo 2003 y 2004 los años con menores valores acumulados, con $2,78$ y $3,61 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente. Se puede destacar que, a partir de 2013 las pérdidas de este elemento en las aguas son muy superiores a las estimadas durante el período 2007-2012 (Tabla 81).

Además, por término medio las pérdidas de Cu^{2+} son un poco más elevadas en O Abelar con respecto al Río Valiñas, desde a la mayor precipitación. Las pérdidas de Cu^{2+} durante los seis meses más secos tienen un valor medio del 24,5 % sobre el total anual, pero en 2012 fueron del orden del 50 %

A escala anual la correlación entre pérdidas de Cu^{2+} y la precipitación no fue significativa ($r=0,201$; $p>0,05$), y la correlación entre Cu^{2+} y el caudal fue significativa y positiva ($r=0,610$; $p < 0,05$). A escala mensual la correlación entre pérdidas de Cu^{2+} y la precipitación fue significativa y positiva ($r=0,510$; $p<0,01$), y al igual que correlación entre Cu^{2+} y caudal ($r=0,804$; $p<0,01$).

Tabla 81: Variación de las pérdidas de Cu^{2+} (g ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	0,64	2,14	2,78
2008	0,86	2,75	3,61
2009	0,50	3,27	3,78
2010	0,65	3,56	4,21
2011	0,50	4,29	4,78
2012	1,96	2,64	4,60
2013	1,61	7,37	8,98
2014	2,51	9,58	12,09
2015	3,33	6,12	9,45
2016	4,12	9,69	13,81
Media	1,67	5,14	6,81

Las concentraciones medias de Cu^{2+} en aguas superficiales en Galicia suelen oscilar entre $0,1$ y $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (ANTELO CORTIZAS y ARCE VÁZQUEZ, 1996). Así, SOTO VARELA et al. (2015) determinaron valores medios de $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ en una microcuenca agroforestal (Corbeira) de 16 km^2 . En la presente tesis doctoral se han encontrado valores similares a los observados por estos autores.

Las concentraciones de Cu^{2+} en la microcuenca de O Abelar son poco diferentes de las medidas en el Río Valiñas, tanto en lo que se refiere a sus valores medios ($0,97 \mu\text{g L}^{-1}$) como a su rango de oscilación entre mínimos ($0,00 \mu\text{g L}^{-1}$) y máximos ($14,10 \mu\text{g L}^{-1}$). Este resultado indica que las diferencias entre la composición litológica del Río Valiñas y O Abelar no tienen un efecto apreciable en las concentraciones de Cu^{2+} registradas en ambas zonas.

En los dos sitios estudiados se pone en evidencia una débil correlación entre el Cu^{2+} y el tiempo, que presenta coeficientes de determinación menores en el Río Valiñas ($r= 0,109$) en comparación con O Abelar ($r = 0,272$). Esta relación sugiere la disminución de los aportes de Cu^{2+} de origen antrópico en las dos áreas estudiadas a lo largo del tiempo.

Las concentraciones máximas de Cu^{2+} registradas tanto en el Río Valiñas como en O Abelar son inferiores, en más de dos órdenes de magnitud, al valor paramétrico de $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ que, para las aguas potables, figura en el Real Decreto 140/2003. Además, el Real Decreto 817/2015 consigna como norma de calidad ambiental para aguas blandas, un valor medio anual (NCA-MA) de Cu^{2+} igual a $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$; dicho límite nunca fue alcanzado ni en el Río Valiñas ni en O Abelar durante los años estudiados.

Las exportaciones medias anuales de Cu^{2+} estimadas en el Río Valiñas ($5,14 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) son ligeramente inferiores, a las estimadas en O Abelar ($6,81 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) como cabe esperar dado que los valores de concentración en las dos cuencas son similares.



5.2.3.11 Zinc (Zn^{2+})

La concentración media de Zn^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el presente estudio se cifró en $7,92 \mu\text{g L}^{-1}$, oscilando entre $3,48 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2016 y $11,87 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2007 (Tabla 82). Este valor es superior al obtenido en el Río Valiñas durante los mismos años. Considerando eventos individuales, la concentración mínima observada fue de $0,71 \mu\text{g L}^{-1}$ y la máxima de $101,00 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2008. Este rango de oscilación tan amplio correspondió al año 2008, en donde el valor máximo pudo estar asociado a la aplicación ocasional de purines durante el mes de julio.

Existe una gran dispersión en las concentraciones de Zn^{2+} dado que el coeficiente de variación (CV) ha sido de 74 % en promedio (Tabla 82); esta cifra promedio es inferior a la del Río Valiñas. Los CVs anuales oscilaron entre 31 % y 165 %.

Tabla 82: Estadística descriptiva de las concentraciones de Zn^{2+} ($\mu\text{g.L}^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

Zn^{2+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	11,87	10,70	6,21	2,50	24,80	52
2008	70	7,69	4,74	12,66	0,71	101,00	165
2009	56	8,85	7,12	5,90	2,21	24,79	67
2010	53	9,64	6,10	8,51	1,09	45,83	88
2011	65	8,37	6,03	7,57	1,90	35,95	90
2012	67	6,18	5,34	3,34	1,50	25,82	54
2013	20	5,07	4,98	2,63	1,45	11,24	52
2014	19	9,60	6,44	5,24	4,38	19,97	55
2015	17	8,43	5,53	7,40	2,70	33,58	88
2016	9	3,48	3,86	1,07	1,43	4,90	31
Media	39	7,92	6,08	6,05	1,99	32,79	74

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 83 se presenta la evolución temporal de los caudales y de las concentraciones de Zn^{2+} en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar. Al igual que para el Cu^{2+} no se observa una tendencia estacional de las concentraciones del Zn^{2+} , de modo que la distribución a lo largo del tiempo de los valores máximos y mínimos de este catión son irregulares y los picos más elevados pueden ser detectados en diferentes estaciones.

Las concentraciones de Zn^{2+} (Zn soluble) en las aguas superficiales de O Abelar son del orden de 2 veces más elevadas que en el Río Valiñas. La relación de tipo potencial entre concentración de Zn soluble y caudal (Q), que se presenta en el

Anexo III, Figura III-17, es la siguiente: $[Zn^{2+}] = 6,08 \cdot Q^{0,13}$ ($r=0,317$; $p<0,01$). El valor del exponente b de la relación C/Q presenta un valor muy similar en O Abelar ($b=0.13$) y en el Río Valiñas ($b=0.14$) pero el coeficiente de correlación es más elevado en el primer sitio. Si bien la adición intensiva de purines es una fuente importante de Zn, los datos obtenidos no permiten poner de manifiesto los mecanismos que rigen la dinámica de este elemento. BERNÁRDEZ et al. (2013) encontraron exponentes positivos para la relación C/Q , con valores superiores a $b=0,10$ en los Ríos Sor, Mera y Landro.

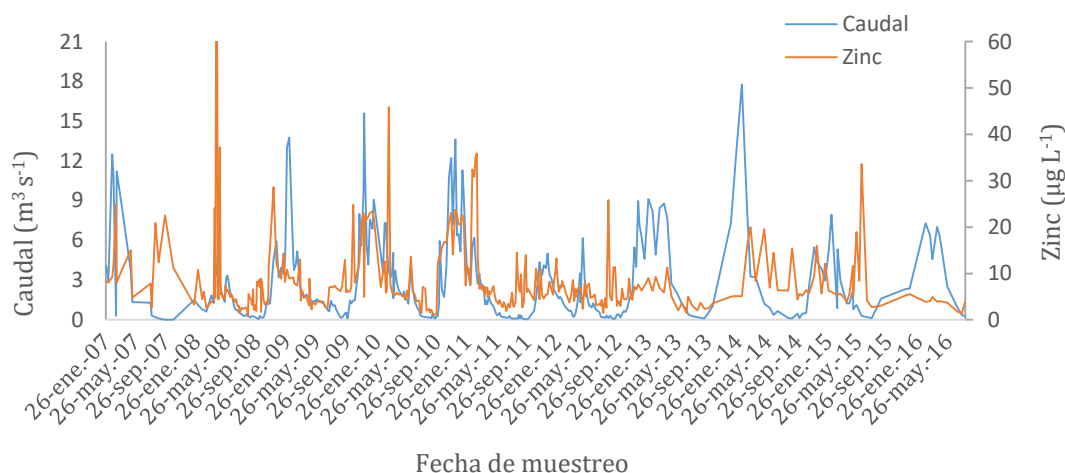


Figura 83: Dinámica de la concentración de Zn^{2+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

En la Figura 84 se observa el comportamiento de las pérdidas acumuladas de Zn^{2+} en la microcuenca de O Abelar. En el año de 2010, las pérdidas fueron más elevadas que en otros años debido a una serie sucesiva de concentraciones altas de Zn^{2+} registradas en noviembre y diciembre. En general, las curvas de exportación de Zn^{2+} son más planas que en el Río Valiñas durante los meses estivales, como también se observó para otros cationes y otros metales pesados

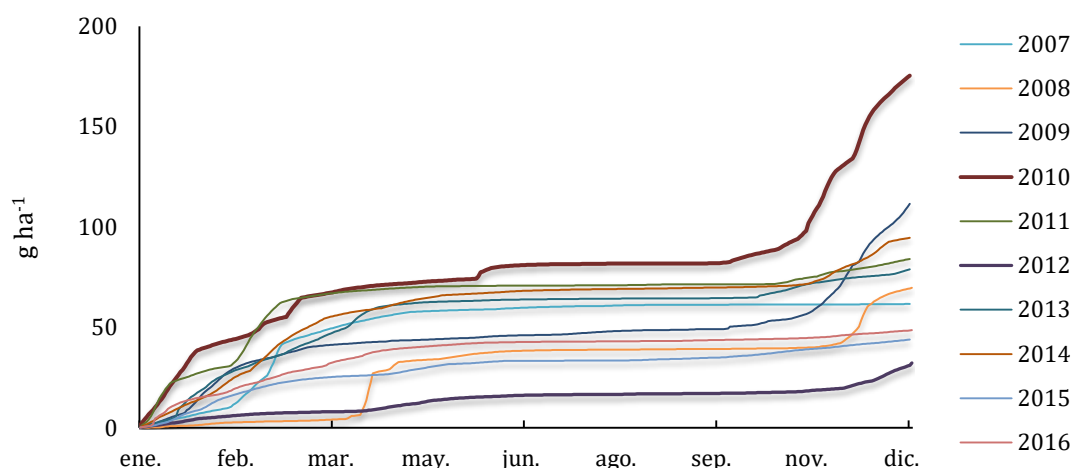


Figura 84: Pérdidas acumuladas de Zn^{2+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.

En general, las mayores pérdidas de Zn^{2+} en la microcuenca de O Abelar ocurren entre octubre y abril con excepción del año 2007, que apenas registró incrementos durante al otoño. No obstante las pérdidas de Zn^{2+} pueden ser importantes, incluso en los meses de verano como junio de 2010. El único mes que las pérdidas de Zn^{2+} no superaron $1,0 \text{ g ha}^{-1}$ durante todos los años estivales fue el mes de septiembre. A escala mensual, el valor más bajo de pérdidas de Zn^{2+} para todo el período estudiado se detectó en septiembre y noviembre de 2007 con $0,05$ y $0,07 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente, y el valor más elevado, con $44,25 \text{ g ha}^{-1}$ se observó en diciembre de 2010 (Tabla 83).

Tabla 83: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Zn^{2+} en la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	7,61	16,88	24,59	7,14	2,42	1,14	0,83	0,61	0,05	0,12	0,07	0,24
2008	1,56	1,62	0,91	26,98	4,73	2,61	0,46	0,22	0,21	0,32	4,58	25,55
2009	17,41	16,76	7,03	2,15	1,22	1,50	1,22	1,38	0,50	4,60	20,29	37,53
2010	39,75	11,74	15,64	4,39	2,27	7,22	0,63	0,21	0,14	7,86	41,34	44,25
2011	28,13	25,13	13,54	2,61	1,18	0,24	0,12	0,33	0,21	0,62	6,08	5,90
2012	4,78	2,34	0,90	2,70	4,09	1,41	0,36	0,37	0,22	0,61	2,36	12,17
2013	19,50	14,17	12,89	14,48	2,03	0,83	0,37	0,17	0,12	3,46	6,29	4,66
2014	15,17	18,92	20,94	6,04	5,37	1,75	0,78	0,40	0,53	0,73	9,32	14,72
2015	9,85	10,52	4,82	1,73	4,97	1,45	0,13	0,50	1,00	2,77	3,08	3,16
2016	15,49	8,42	8,36	6,94	2,50	1,05	0,23	0,27	0,50	0,65	1,84	2,44

Cuando se consideran las pérdidas de Zn^{2+} por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de $66,3 \text{ g ha}^{-1}$,

mientras que los menores con una media de $13,8 \text{ g ha}^{-1}$ corresponden a la primavera y verano (Tabla 84).

Tabla 84: Variación de las pérdidas de Zn^{2+} (g ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	12,20	49,51	61,71
2008	35,22	34,54	69,76
2009	7,96	103,64	111,60
2010	14,87	160,58	175,45
2011	4,69	79,40	84,09
2012	9,16	23,16	32,32
2013	18,01	60,96	78,97
2014	14,86	79,81	94,68
2015	9,78	34,21	43,98
2016	11,48	37,20	48,68
Media	13,82	66,30	80,12

A escala anual las mayores pérdidas acumuladas de Zn^{2+} se observaron en 2010 y 2011, con $175,45$ y $111,60 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente; siendo 2012 y 2015, los años con menores valores acumulados, con $32,32$ y $43,98 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente (Tabla 84). Estas pérdidas son del orden de tres veces más elevadas que en el Río Valiñas, por término medio lo que refleja el efecto de las mayores concentraciones y precipitación más elevada. Las pérdidas de Zn^{2+} durante los seis meses más secos tienen un valor medio del 17,25 % sobre el total anual. No obstante esta cifra ha sido inferior al 10 % en 2009, 2010 y 2011 y del orden del 50 % en 2008.

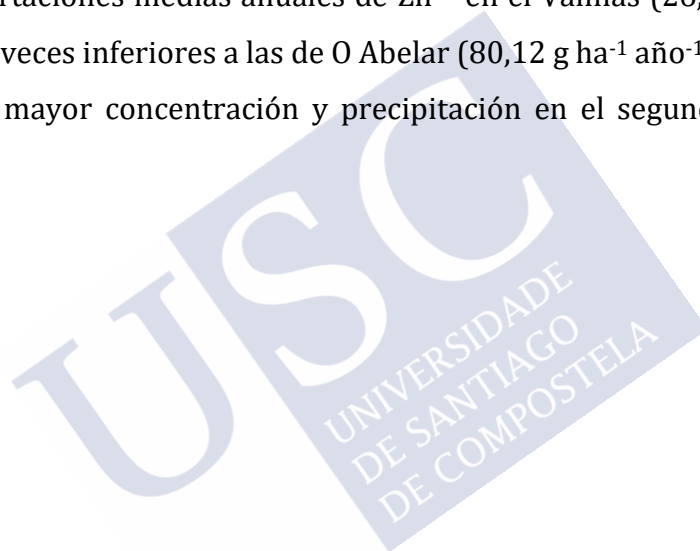
A escala anual, en las pérdidas de Zn^{2+} no se observaron correlaciones significativas entre la precipitación ($r=0,510$) y tampoco con el drenaje ($r=0,480$). Sin embargo, a escala mensual las correlaciones de pérdidas de Zn^{2+} con precipitaciones ($r=0,527$; $p<0,01$) y drenaje ($r=0,761$; $p<0,01$) fueron significativas.

Las concentraciones medias de Zn^{2+} en O Abelar ($7,92 \mu\text{g L}^{-1}$) son del orden de un 50% superiores a las del Río Valiñas; los valores mínimos ($0,71 \mu\text{g L}^{-1}$) también son relativamente más elevados, mientras que los máximos ($101,0 \mu\text{g L}^{-1}$) y el rango de oscilación son más bien similares en los dos sitios estudiados. Los valores medios más elevados de Zn^{2+} en O Abelar podrían ser debidos tanto a factores litográficos como a aportes asociados a la contaminación por purines.

Tanto en el Río Valiñas como en O Abelar, no se apreció aumento ni disminución significativa de Zn^{2+} en función del tiempo.

Si bien en el Real Decreto 140/2003 no considera el Zn^{2+} entre los metales pesados que pueden definir la calidad del agua potable, y por tanto no proporciona un valor paramétrico del mismo, diversos estudios han considerado la cifra de $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ como el límite por encima del cual el agua no es adecuada para el consumo humano. Por lo tanto, las concentraciones máximas registradas tanto en el Río Valiñas como en O Abelar están del orden de 50 veces por debajo de este límite. Por otro lado, el Real Decreto 817/2015 consigna como norma de calidad ambiental para aguas blandas, el valor medio anual (NCA-MA) de Zn^{2+} igual a $30 \mu\text{g L}^{-1}$; dicho límite nunca fue alcanzado ni en el Río Valiñas ni en O Abelar durante los años estudiados.

Las exportaciones medias anuales de Zn^{2+} en el Valiñas ($26,32 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) son más de tres veces inferiores a las de O Abelar ($80,12 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), lo que está en relación con la mayor concentración y precipitación en el segundo de los sitios estudiados.



5.2.3.12 Aluminio (Al^{3+})

La concentración media de Al^{3+} en aguas de la microcuenca de O Abelar se cifró en $24,96 \mu\text{g L}^{-1}$ para los 10 años estudiados, oscilando entre $9,11 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2016 y $57,19 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2007 (Tabla 85). Considerando eventos individuales, las concentraciones presentaron un rango de oscilación muy amplio, desde un mínimo de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ en los años 2010 y 2016, y un máximo de $284,00 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2007. En el año 2007, se registraron una serie de valores elevados de Al^{3+} en los eventos posteriores a la aplicación de purín, pero no en el primero de dichos eventos que proporciona concentraciones excesivas de NO_3^- , K^+ y otros iones. En promedio las concentraciones de Al^{3+} en O Abelar fueron del orden de un 75 % superior a los del Río Valiñas.

En cuanto a la distribución de frecuencia de los datos, en todos los años la mediana fue inferior a la media, y el coeficiente de variación (CV) ha sido de 100 %, en promedio (Tabla 85). A escala anual, sin embargo, los coeficientes de variación son muy variable, oscilando entre 53 % y 201 %. Estos valores de CV son del mismo orden de magnitud que los obtenidos en el Río Valiñas para el Al^{3+} .

Tabla 85: Estadística descriptiva de las concentraciones de Al^{3+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

Al^{3+}	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	57,19	20,30	71,37	8,90	284,00	125
2008	70	20,68	12,95	23,75	4,16	181,00	115
2009	56	27,33	23,14	16,04	5,69	71,15	59
2010	53	15,89	13,00	13,08	1,00	59,36	82
2011	65	16,70	13,50	8,83	5,09	52,80	53
2012	67	23,37	16,81	23,28	1,28	158,54	100
2013	20	29,85	15,32	24,44	3,33	91,83	82
2014	19	33,42	16,24	40,79	2,75	172,44	122
2015	17	16,06	13,76	10,28	2,25	42,62	64
2016	9	9,11	2,92	18,35	1,00	60,88	201
Media	39	24,96	14,79	25,02	3,55	117,46	100

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 85 se presenta la evolución temporal de los caudales (Q) y de la concentración de Al^{3+} en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar. Se aprecia que las mayores concentraciones de Al^{3+} se producen durante episodios de caudal elevado (Figura 85).

El Al^{3+} (Al soluble) en las aguas superficiales de O Abelar presentó concentraciones medias con valores poco diferentes de los medidos en el Río Valiñas, y en ambas series de datos se observaron algunos valores superiores a $150 \mu\text{g L}^{-1}$. La ecuación C/Q de tipo potencial obtenida en O Abelar, que se presenta en el Anexo III, Figura III-18, es la siguiente: $[\text{Al}^{3+}] = 15,60 \cdot Q^{0,13}$ ($r=0,253$; $p<0,01$), lo que indica un aumento de la concentración de Al soluble con el Q. El valor del exponente b de la relación C/Q en O Abelar ($b=0,13$) es inferior al obtenido en el Río Valiñas ($b=0,50$). BERNÁRDEZ et al. (2013) encontraron exponentes positivos para la relación C/Q, con valores superiores a $b=0,19$ en los Ríos Sor, Mera y Landro. Entre la concentración de Al^{3+} y el Q también se obtuvo una correlación lineal positiva ($r=0,420$; $p<0,01$).

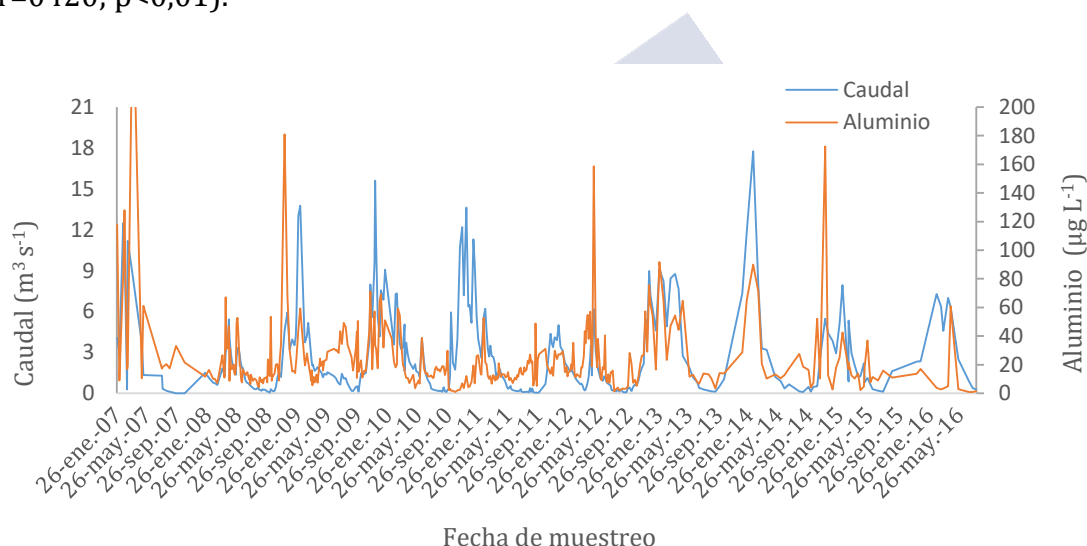


Figura 85: Evolución temporal de la concentración de Al^{3+} y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

En la Figura 86 se observa el comportamiento de las pérdidas acumulativas de Al^{3+} en la microcuenca de O Abelar sigue una tendencia similar a la de otros metales pesados para la mayoría de los años de estudio. Destaca la elevada pérdida de Al^{3+} que se produce a partir de noviembre en algunos años. En las curvas acumulativas apenas se aprecian incrementos durante el período seco.

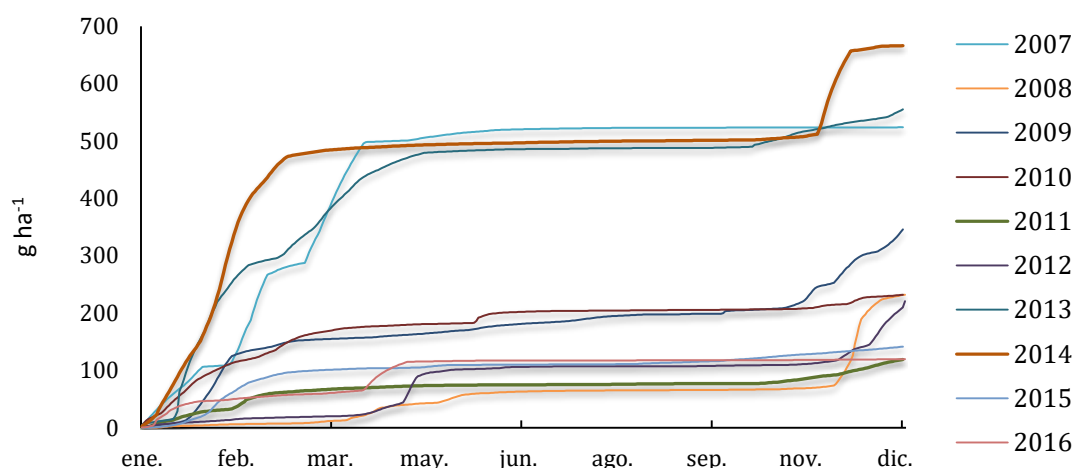


Figura 86: Pérdidas acumuladas de Al^{3+} en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.

El valor más bajo de pérdida de Al^{3+} se detectó en el mes de septiembre de 2007 con $0,07 \text{ g ha}^{-1}$ y el valor más elevado con $259,73 \text{ g ha}^{-1}$ se observó en febrero de 2014 (Tabla 86). Entre noviembre y abril las pérdidas de Al^{3+} pueden llegar a ser superiores a 100 g ha^{-1} durante algunos de los años estudiados. Por el contrario en julio y agosto dichas pérdidas son siempre inferiores a 10 g ha^{-1} y en septiembre nunca superaron 4 g ha^{-1} .

Tabla 86: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de Al^{3+} en la microcuenca de O Abelar

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	106,64	144,12	127,23	121,90	13,06	7,42	1,96	0,88	0,07	0,18	0,13	0,47
2008	4,36	2,74	4,83	26,14	16,86	8,25	1,74	0,60	0,56	1,15	19,29	145,48
2009	50,75	87,89	16,18	5,54	8,68	11,86	8,30	8,37	1,20	8,98	53,48	84,75
2010	90,90	36,57	41,38	9,34	3,94	19,89	2,07	0,81	0,85	0,91	8,38	16,98
2011	28,38	29,07	9,61	4,62	2,65	0,64	0,52	1,07	0,53	2,29	13,40	26,39
2012	10,99	6,25	2,87	18,70	62,84	4,53	1,20	0,15	0,45	1,51	11,26	100,03
2013	168,49	122,48	87,07	81,95	22,37	3,48	1,10	0,83	0,40	13,74	26,71	26,67
2014	168,29	259,73	56,11	6,69	3,99	2,04	2,13	1,34	1,21	2,84	111,47	50,51
2015	22,58	63,69	14,83	2,90	5,47	0,71	0,47	1,82	3,52	8,32	8,05	9,16
2016	46,60	8,19	5,94	44,64	11,30	0,76	0,13	0,11	0,19	0,25	0,72	0,95

Cuando se consideran las pérdidas de Al^{3+} por períodos estacionales en la microcuenca de O Abelar, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de $257,9 \text{ g ha}^{-1}$, mientras que los menores con $57,8 \text{ g ha}^{-1}$ en promedio, se observaron durante primavera y verano (Tabla 87). Por tanto por término medio las pérdidas de Al^{3+} en la época seca superan un 17,7% sobre el total anual.

A escala anual las mayores pérdidas acumuladas de Al^{3+} se observaron en 2014 y 2013, con valores de $666,3 \text{ g ha}^{-1}$ y $555,3 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente (Tabla 87); siendo 2011 y 2016 los años con menores valores acumulados, con $119,2 \text{ g ha}^{-1}$ y $119,8 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente (Tabla 87).

Tabla 87: Variación de las pérdidas de Al^{3+} (g ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	145,28	378,78	524,06
2008	54,16	177,86	232,02
2009	43,95	302,03	345,98
2010	36,90	195,11	232,01
2011	10,03	109,15	119,19
2012	87,86	132,91	220,77
2013	110,13	445,15	555,28
2014	17,40	648,95	666,34
2015	14,89	126,62	141,51
2016	57,13	62,64	119,77
Media	57,77	257,92	315,69

A esta misma escala, en la microcuenca de O Abelar las pérdidas de Al^{3+} no presentaron correlaciones con la precipitación ($r=0,054$) y tampoco con el caudal ($r=0,350$). A escala mensual, las pérdidas de Al^{3+} presentaron correlaciones significativas tanto con la precipitación ($r=0,428$; $p<0,001$) como con el caudal ($r=0,743$; $p<0,01$).

Las concentraciones medias de Al^{3+} en O Abelar ($24,96 \mu\text{g L}^{-1}$), que es próxima al valor estimado de la media global, pero inferior al mismo; el rango de oscilación es más amplio que en el Río Valiñas ya que varían entre un valor mínimo de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ y máximo de $284,00 \mu\text{g L}^{-1}$. Por lo tanto, no solo los valores medios, sino también los mínimos y máximos de Al^{3+} son más elevados en O Abelar en comparación con el Río Valiñas. Estas diferencias están relacionadas con la litología, dado que en el primer sitio la abundancia de minerales ricos en Al es superior a la del segundo sitio.

En el Río Valiñas el Al^{3+} presentó una débil correlación negativa con el tiempo ($r=-0,132$, $P<0,01$) pero en O Abelar no se observó esta tendencia.

De acuerdo con el Real Decreto 140/2003 el valor paramétrico del Al^{3+} asciende a $200 \mu\text{g L}^{-1}$. En el Río Valiñas se superó esta cifra solamente en una de las

muestras tomadas durante 16 años, mientras que en O Abelar se obtuvieron concentraciones de Al^{3+} por encima de dicho umbral con más frecuencia.

Las exportaciones medias anuales de Al^{3+} en el Río Valiñas ($74,72 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) fueron más de cuatro veces inferiores a las de O Abelar ($315,69 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), lo que está en relación con la mayor concentración y precipitación en el segundo de los sitios estudiados.



5.2.3.13 Vanadio (V)

La concentración media de vanadio (V) soluble en aguas de la microcuenca de O Abelar se cifró en $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$, oscilando entre $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2016 y $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2009. Estos valores medios son del orden de dos o tres veces inferiores a los del Valiñas. Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2010, y la máxima fue de $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$ en 2008 (Tabla 88). Sin embargo excepto en 2008 y 2011 los máximos de V soluble son inferiores a $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para todos los años de estudio, el coeficiente de variación (CV) fue de 33 % en promedio. Excepto durante el período comprendido entre 2013 y 2016, en los demás años las concentraciones de V soluble presentaron CV superior al 20 %, siendo 2008 el que presentó el mayor CV (77 %) (Tabla 88). Durante los últimos años estudiados, a partir de 2013, los CVs son inferiores a 20 %.

Tabla 88: Estadística descriptiva de las concentraciones de V soluble ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

V soluble	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV (%)
2007	15	0,07	0,06	0,02	0,04	0,10	28
2008	70	0,07	0,05	0,05	0,02	0,39	77
2009	56	0,08	0,08	0,04	0,03	0,16	44
2010	53	0,07	0,07	0,02	0,01	0,14	33
2011	65	0,07	0,06	0,04	0,05	0,37	57
2012	67	0,06	0,06	0,02	0,05	0,17	30
2013	20	0,06	0,05	0,01	0,05	0,08	17
2014	19	0,06	0,06	0,01	0,05	0,08	16
2015	17	0,06	0,05	0,01	0,05	0,08	16
2016	9	0,05	0,05	0,01	0,05	0,07	13
Media	39	0,07	0,06	0,02	0,04	0,16	33

N: NÚMERO DE MUESTRAS; DESV.: DESVIACIÓN TÍPICA; MÍN.: MÍNIMO; MÁX.: MÁXIMO; CV: COEFICIENTE DE VARIACIÓN

En la Figura 87 se presenta la evolución temporal de los caudales y concentraciones de V soluble en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar. Las concentraciones de V soluble no presentan, en general, un claro patrón de distribución temporal, destacando picos de concentración relativamente elevados en noviembre de 2008 y octubre de 2011, que corresponden con el final de la época seca de estos años (Figura 87). Sin embargo durante algunos años se aprecia que a caudales bajos le corresponden concentraciones relativamente elevadas de V soluble.

La concentración de V soluble presenta una tendencia muy débil a disminuir a lo largo del tiempo ($r=0,113$; $p<0,05$). La disminución de los valores máximos y de los CV anuales de V soluble a partir de 2013, así como la tendencia al descenso de la

concentración en función del tiempo a escala de evento sugiere que parte del V soluble exportado durante los primeros años puede tener origen antrópico. Entre las concentraciones de V soluble y el caudal (Q) diario se obtuvo la relación de tipo potencial que se presenta en el Anexo III, Figura III-19, y que viene dada por la ecuación: $[V_{\text{soluble}}] = 0,06 \cdot Q^{-0,06}$ ($r=0,259$; $p<0,01$). Por tanto, en O Abelar la concentración de V soluble presenta una débil tendencia a disminuir en función del Q, lo que contrasta con la débil tendencia a aumentar en función del Q en el Río Valiñas. En todo caso, los valores del exponente b son próximos a cero, por lo que se puede asumir que el V soluble no está lejos de las condiciones quimioestáticas en los dos sitios. BERNÁRDEZ et al. (2013) encontraron exponentes negativos para la relación C/Q, con valores absolutos más elevados, en los Ríos Sor, Mera y Landro, mostrando una fuerte disminución del V soluble en función del Q. La concentración de V soluble y el Q también presentan una débil correlación lineal negativa ($r=-0,150$; $p<0,01$).

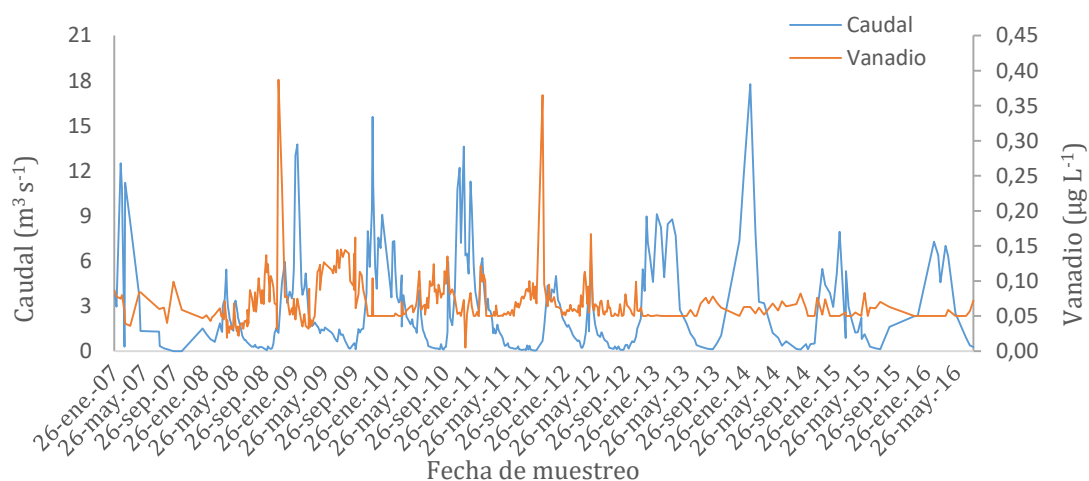


Figura 87: Evolución temporal de la concentración de V soluble y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

En la Figura 88 se observa que el comportamiento de las pérdidas de V soluble en la microcuenca de O Abelar sigue una tendencia similar a la de otros metales pesados durante todos los años estudiados.

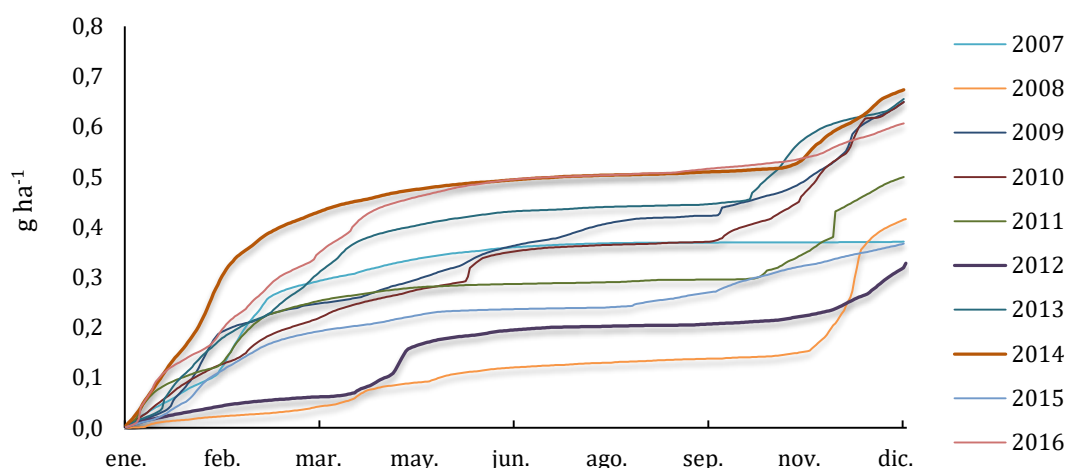


Figura 88: Pérdidas acumuladas de V soluble en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.

Las curvas acumulativas son relativamente planas en los meses estivales, si bien durante algunos años pueden presentar discontinuidades asociadas a concentraciones pico (Figura 88). Las pérdidas de V soluble en esta cuenca son inferiores a $0,8 \text{ g ha}^{-1}$ durante todos los años estudiados, menores que en el Río Valiñas e inferiores a las de otros metales pesados estudiados en esta cuenca.

A escala mensual, pérdidas de V soluble superiores a $0,10 \text{ g ha}^{-1}$ solo se observan durante algunos años en los meses de noviembre, diciembre, enero y febrero (Tabla 89). Valores bajos de pérdidas de V soluble, inferiores a $0,01 \text{ g ha}^{-1}$ para todo el período de estudio son frecuentes en julio, agosto y septiembre (Tabla 89).

Tabla 89: Pérdidas mensuales (g ha^{-1}) de V soluble en la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	0,080	0,133	0,079	0,030	0,025	0,013	0,007	0,003	0,000	0,001	0,000	0,001
2008	0,017	0,010	0,015	0,039	0,023	0,015	0,007	0,006	0,005	0,006	0,077	0,195
2009	0,093	0,118	0,037	0,027	0,041	0,046	0,029	0,027	0,005	0,043	0,071	0,114
2010	0,095	0,063	0,059	0,041	0,027	0,065	0,011	0,005	0,004	0,049	0,116	0,113
2011	0,106	0,093	0,053	0,020	0,011	0,004	0,002	0,004	0,002	0,021	0,116	0,067
2012	0,032	0,019	0,010	0,036	0,081	0,016	0,007	0,003	0,003	0,007	0,027	0,087
2013	0,117	0,094	0,094	0,082	0,027	0,016	0,006	0,005	0,004	0,062	0,101	0,047
2014	0,176	0,183	0,069	0,034	0,021	0,011	0,008	0,004	0,005	0,006	0,079	0,079
2015	0,059	0,088	0,044	0,019	0,022	0,004	0,002	0,010	0,020	0,039	0,029	0,029
2016	0,143	0,108	0,096	0,093	0,035	0,020	0,007	0,005	0,009	0,012	0,035	0,047

Cuando se consideran las pérdidas de V soluble por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de $0,41 \text{ g ha}^{-1}$,

mientras que los menores, con una media de $0,12 \text{ g ha}^{-1}$, se observaron durante primavera y verano (Tabla 90). Por tanto, en la estación seca se exporta el 21,1% del total anual.

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de V soluble se observaron en 2014 y 2013, con valores de $0,67$ y $0,66 \text{ g ha}^{-1}$, respectivamente, siendo 2012 con $0,33 \text{ g ha}^{-1}$ y 2015 con $0,37 \text{ g ha}^{-1}$, los años que presentan menores valores (Tabla 90).

A escala anual no se obtuvieron correlaciones significativas de las pérdidas de V soluble con la precipitación ($r=0,574$; $p<0,01$); sin embargo, con el caudal se observó una correlación muy significativa ($r=0,913$; $p<0,01$). A escala mensual estas correlaciones fueron más elevadas tanto para la precipitación ($r=0,645$; $p<0,01$) como para el caudal ($r=0,927$; $p<0,01$).

Tabla 90: Variación de las pérdidas de V soluble (g ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	0,08	0,29	0,37
2008	0,10	0,32	0,42
2009	0,18	0,47	0,65
2010	0,15	0,49	0,65
2011	0,04	0,46	0,50
2012	0,15	0,18	0,33
2013	0,14	0,51	0,66
2014	0,08	0,59	0,67
2015	0,08	0,29	0,37
2016	0,17	0,44	0,61
Media	0,12	0,41	0,52

La concentración media de V soluble en O Abelar ($0,07 \mu\text{g L}^{-1}$) es muy inferior a la obtenida en el Río Valiñas y del mismo orden de magnitud que las que corresponden a cuencas prístinas, como las situadas en lugares remotos de Canadá. Los valores medios de V soluble, así como también los mínimos y máximos son muy inferiores en O Abelar en comparación con el Río Valiñas. Prescindiendo de diferencias litológicas, estos resultados sugieren que la contaminación de origen agrario no afecta en O Abelar a los niveles de V soluble.

La exportación media anual de V soluble en el Río Valiñas ($1,37 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) resulta ser más de dos veces superior a la registrada en O Abelar ($0,52 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), a pesar de la mayor precipitación en el segundo de estos sitios, lo que refleja las diferencias entre las concentraciones de V soluble.

5.2.3.14 Silicio (Si)

La concentración media del silicio soluble (Si) en las aguas superficiales de O Abelar durante el período de estudio se cifró en 3,94 mg L⁻¹, oscilando entre 0,34 mg L⁻¹ en 2016 y 5,50 mg L⁻¹ en 2008. Considerando eventos individuales, la concentración mínima fue de 0,14 mg L⁻¹ en 2016, y la máxima fue de 7,30 mg L⁻¹ en 2008. Las concentraciones medias de Si soluble en O Abelar son inferiores a los del Río Valiñas y aproximadamente suponen un 66% de las mismas. Para todos los años de estudio, el coeficiente de variación (CV) promedio ha sido de 34 % (Tabla 91). Este valor puede presentar una gran oscilación entre años, de modo que en 2008 se cifra en 12 %, en 2003 en 13 % mientras que en 2016 alcanzó 58 % y en 2014 63 %.

Tabla 91: Estadística descriptiva de las concentraciones de silicio (mg L⁻¹) en las aguas de la microcuenca de O Abelar.

Si	N	Media	Mediana	Desv.	Mín.	Máx.	CV
2007	15	4,65	5,20	1,16	2,60	6,10	25
2008	70	5,50	5,60	0,64	3,20	7,30	12
2009	56	5,16	5,31	0,65	3,35	6,21	13
2010	53	4,10	4,42	1,70	0,33	6,11	41
2011	65	4,76	5,01	1,41	0,30	6,45	30
2012	67	4,19	5,04	1,66	0,54	6,15	40
2013	20	3,34	3,47	0,72	1,18	4,55	21
2014	19	3,14	3,38	1,96	0,34	5,70	63
2015	17	4,24	4,39	1,45	0,79	6,19	34
2016	9	0,34	0,27	0,20	0,14	0,81	58
Media	39	3,94	4,21	1,15	1,28	5,56	34

En la Figura 89 se presenta la evolución temporal de las concentraciones de Si soluble en las aguas superficiales de la microcuenca de O Abelar que muestra claras oscilaciones estacionales durante algunos de los años estudiados, sobre todo a partir de 2010. En los años 2007, 2008 y 2009, sin embargo, no se pone de manifiesto esta fluctuación de las concentraciones de silicio entre invierno y verano. De hecho, la concentración más elevada de silicio (7,30 mg L⁻¹) corresponde con la aplicación extraordinaria de purín en julio de 2008.

La concentración de Si soluble y el caudal (Q) presentaron una relación de tipo potencial negativa, de acuerdo a la siguiente expresión: $[Si]=3,90 \cdot Q^{-0,09}$ ($r=0,208$; $p<0,01$), como se aprecia en el Anexo III, Figura III-20. Por tanto, en O Abelar, el Si muestra una tendencia a presentar valores elevados en la estación seca y un efecto de dilución en la estación húmeda. Se comprueba, una vez más, que la

adición histórica de cantidades elevadas de purín no ha afectado al Si soluble en la misma medida en que modificó la dinámica de otros elementos geogénicos como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . El exponente b de la relación C/Q obtenida en O Abelar ($b=-0,09$) es inferior al estimado en el Río Valiñas ($b=-0,12$) y en los ríos Sor, Mera y Landro (BERNÁRDEZ et al., 2013). La correlación lineal entre concentración de Si y Q también fue negativa y significativa, teniendo en cuenta todos los eventos estudiados ($r=0,460$; $p<0,01$).

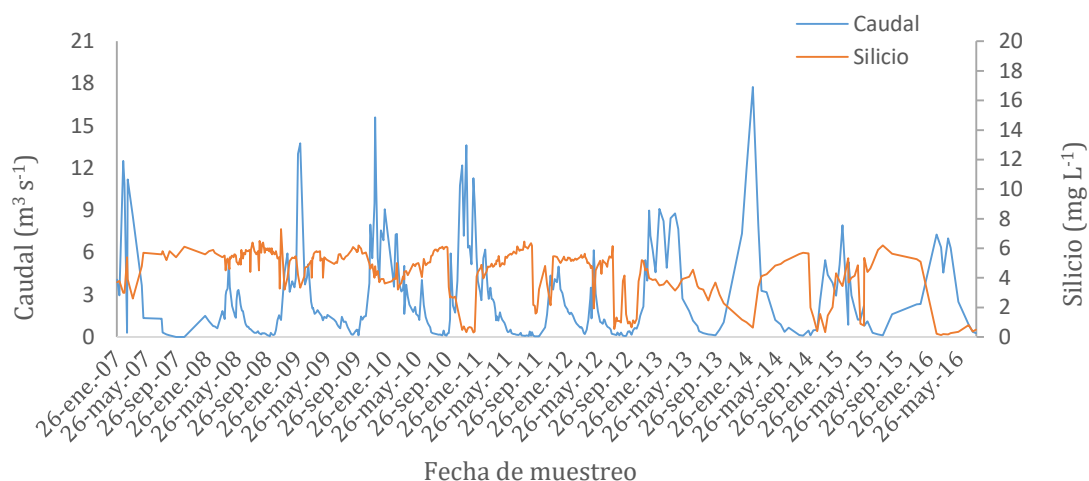


Figura 89: Evolución temporal de la concentración de silicio y el caudal en aguas de la microcuenca de O Abelar durante el período de estudio.

En la Figura 90 se observa que el comportamiento de las pérdidas acumulativas de Si soluble en la microcuenca de O Abelar presenta, en general, aspecto sigmoidal. De esta tendencia son excepción los años 2007 y 2016, con un aspecto aplanado. Destaca la elevada pérdida de Si soluble a partir de la primavera.

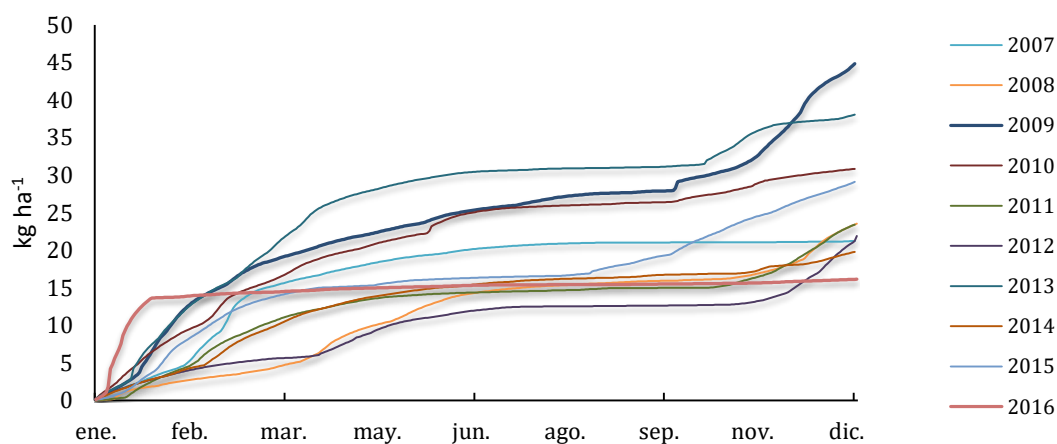


Figura 90: Pérdidas acumuladas de silicio en aguas de la microcuenca de O Abelar en los años de estudio.

A escala mensual, las mayores pérdidas de Si soluble en la microcuenca de O Abelar se observaron entre noviembre y abril, con valores que pueden superar los 4,00 kg ha⁻¹ durante algunos de los años estudiados (Tabla 92). El menor valor de pérdida de silicio soluble para el período de estudio se detectó en septiembre de 2007 con 0,02 kg ha⁻¹ y el más elevado, con 13,68 kg ha⁻¹, en enero de 2016 (Tabla 92). En julio, agosto y septiembre, las pérdidas de Si soluble siempre fueron inferiores a 2 kg ha⁻¹.

Tabla 92: Pérdidas mensuales (kg ha⁻¹) de silicio de la microcuenca de O Abelar.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dec
2007	3,44	5,40	6,70	1,94	1,60	1,04	0,64	0,26	0,02	0,03	0,04	0,13
2008	1,97	1,26	1,46	4,01	3,01	2,58	0,89	0,43	0,33	0,31	1,98	5,31
2009	7,97	6,87	4,20	2,42	1,86	1,96	1,23	1,06	0,33	2,77	6,11	8,08
2010	7,09	4,87	4,57	3,25	2,09	3,12	0,82	0,30	0,29	1,39	2,02	1,02
2011	2,94	4,31	3,68	1,95	1,09	0,38	0,21	0,31	0,11	0,37	2,88	5,17
2012	3,02	1,71	0,91	2,01	3,02	1,27	0,56	0,06	0,07	0,13	2,01	7,13
2013	8,28	6,70	6,44	5,54	2,19	1,26	0,37	0,18	0,16	2,28	3,57	1,10
2014	3,03	2,81	4,46	2,70	1,53	0,86	0,64	0,29	0,41	0,15	1,16	1,75
2015	4,39	6,26	3,42	1,07	0,80	0,37	0,22	0,92	1,82	3,73	3,08	3,02
2016	13,68	0,49	0,34	0,38	0,22	0,23	0,08	0,04	0,07	0,08	0,24	0,32

En la microcuenca de O Abelar, cuando se consideran las pérdidas de Si soluble por períodos estacionales, los mayores registros se observaron en otoño e invierno, con una media de 20,0 kg ha⁻¹, mientras que los menores, con una media de 6,9 kg ha⁻¹, se observaron durante primavera y verano (Tabla 93). Las pérdidas de Si soluble en la estación seca suponen, por tanto, el 25,6 % del total anual.

A escala anual, las mayores pérdidas acumuladas de Si soluble se observaron en los años 2009 y 2013, con valores de 44,85 kg ha⁻¹ y 38,06 kg ha⁻¹, respectivamente; siendo 2016 y 2014 los años con menores valores acumulados, con 16,15 kg ha⁻¹ y 19,78 kg ha⁻¹, respectivamente (Tabla 93). Las pérdidas son del mismo orden de magnitud que las estimadas en la cuenca de Río Valiñas durante el último período.

A escala anual no se observó correlación entre las pérdidas de Si soluble con la precipitación ($r=0,198$) y tampoco con el caudal ($r=0,329$). Sin embargo, a escala mensual presentaron correlación con la precipitación ($r=0,486$; $p<0,01$), y con el caudal ($r=0,724$; $p<0,01$).

Tabla 93: Variación de las pérdidas de silicio (kg ha^{-1}) en las aguas de la microcuenca de O Abelar por período estacional y anual.

Año	Primavera y Verano	Otoño e Invierno	Anual
2007	5,48	15,75	21,23
2008	11,25	12,30	23,55
2009	8,85	35,99	44,84
2010	9,87	20,96	30,83
2011	4,05	19,36	23,41
2012	6,99	14,91	21,90
2013	9,69	28,37	38,06
2014	6,43	13,36	19,78
2015	5,21	23,90	29,11
2016	1,00	15,15	16,15
Media	6,88	20,00	26,88

Las concentraciones medias de Si soluble en O Abelar ($3,94 \mu\text{g L}^{-1}$) son inferiores a las del Río Valiñas y oscilan entre valores mínimos de $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$ y máximos de $7,30 \mu\text{g L}^{-1}$. Estos resultados están de acuerdo con el origen predominantemente geogénico del Si soluble y con el menor contenido en cuarzo y feldespatos de los esquistos del Complejo de Órdenes de O Abelar en relación con los materiales ígneos y metamórficos de composición granítica de la cuenca del Río Valiñas.

A pesar de la aplicación intensiva de purines, en O Abelar se continuó observando el característico ciclo estacional, con concentraciones más elevadas de Si soluble en verano que en invierno y un notable paralelismo con el obtenido en el Río Valiñas. Por otra parte, la relación entre concentración y caudal se ajustó a una exponencial decreciente, en contraposición a lo que se observó para otros iones mayoritarios como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} o Cl^- .

Destaca también que, mientras en el Río Valiñas se obtuvo una débil correlación positiva entre la concentración de Si soluble y el tiempo ($r=0,105$; $p<0,01$), en O Abelar esta relación fue negativa y presentó mucha menor dispersión ($r=0,460$; $p<0,01$). Este resultado sugiere que los aportes de purín pudieron contribuir a aumentar las concentraciones de Si soluble en agua durante los primeros años de este estudio. Las exportaciones medias anuales de Si soluble en el Río Valiñas ($28,33 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) fueron ligeramente superior a las estimadas en O Abelar ($26,88 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), lo que refleja las ligeras diferencias entre las concentraciones.

5.3 Comparación de las variables estudiadas en las dos cuencas

En este apartado, en primer lugar, se comparan las concentraciones de los componente mayoritarios estudiados y se analizan las relaciones entre los mismos, con la precipitación (P) y el caudal (Q) mediante el análisis de correlación y el análisis de componentes principales; en segundo lugar se lleva a cabo una recopilación comparativa de las concentraciones y las exportaciones en las dos cuencas estudiadas.

5.3.1 Relación entre las concentraciones de iones, caudal y precipitación

5.3.1.1 Cuenca del Río Valiñas

En la Tabla 94 se pueden observar la matriz de correlación entre las concentraciones de los componentes solubles estudiados, así como las que los mismos presentan con el caudal y la precipitación en el Río Valiñas.

En el Río Valiñas la concentración de NO_3^- presenta correlaciones débiles, aunque significativas ($P < 0,01$), con alguna de las otras especies químicas estudiadas, son positivas en el caso del Cl^- ($r=0,13$), SO_4^{2-} ($r=0,10$), K^+ ($r=0,07$) Ca^{2+} ($r=0,07$) y Si ($r=0,11$) o negativas para Na^+ ($r=-0,10$), Fe ($-0,19$), Mn^{2+} ($r=-0,07$), Zn^{2+} ($r=-0,10$) y Al^{3+} ($r=-0,10$).

Por el contrario, las correlaciones entre las concentraciones de todos los componentes mayoritarios estudiados, excepto el NO_3^- , son más elevadas y por tanto muy significativas positivas y significativas (Tabla 94); es decir Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Si están fuertemente asociados entre sí. Las correlaciones entre pares de iones mayoritarios de este grupo en general son fuertes ($r > 0,50$), siendo la excepción los pares $\text{Si}/\text{SO}_4^{2-}$ ($r=0,25$), Si/Na^+ ($r=0,29$) y $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^+$ ($r=0,46$) que presentan un grado de correlación moderado. Las correlaciones más fuertes corresponden a los pares $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ ($r=0,91$), $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ ($r=0,82$), K^+/Cl^- ($r=0,79$), $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ($r=0,78$), $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ ($r=0,76$) y $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ ($r=0,75$). La relación entre Cl^-/Na^+ ($r=0,58$) es relativamente baja, teniendo en cuenta que la mayor parte de estos iones procede de los aerosoles marinos; este resultado sugiere que el complejo de cambio del suelo presenta un efecto no desdeñable sobre la dinámica del Na^+ . Este conjunto de componentes mayoritarios, es decir Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o, Mg^{2+} y Si presentan

una clara oscilación estacional con máximos en la estación seca y mínimos en la estación húmeda en el Río Valiñas.

Considerando los elementos minoritarios, es decir, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} o V las correlaciones entre los mismos, en general, son o bien moderadas o débiles, o bien no significativas. La excepción es el par $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ que presenta una fuerte correlación positiva ($r=0,62$). El Fe^{2+} presenta correlaciones moderadas y positivas con Mn^{2+} ($r=0,31$), Cu^{2+} ($r=0,20$) y Zn^{2+} ($r=0,18$), lo que también ocurre con el Al^{3+} que presenta una asociación moderada Mn^{2+} ($r=0,17$), Cu^{2+} ($r=0,28$) y Zn^{2+} ($r=0,23$). Sin embargo, en otros casos como ocurre con los pares $\text{Mn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ o $\text{Mn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ las correlaciones no son significativas.

Tabla 94: Coeficientes de correlación de Pearson entre los iones estudiados en el Río Valiñas, el caudal y la precipitación, $n=952$ (días de muestreo).

	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	V	Si	Q	P
NO_3^-	1															
Cl^-	0,13	1														
SO_4^{2-}	0,10	0,67	1													
K^+	0,07	0,79	0,56	1												
Na^+	-0,10	0,58	0,50	0,47	1											
Ca^{2+}	0,07	0,76	0,66	0,75	0,66	1										
Mg^{2+}	0,04	0,82	0,63	0,91	0,46	0,78	1									
Fe^{2+}	-0,19	-0,11	0,06	-0,11	0,14	0,00	-0,06	1								
Mn^{2+}	-0,07	-0,14	-0,06	-0,16	-0,14	-0,17	-0,13	0,31	1							
Cu^{2+}	-0,05	-0,02	0,12	0,00	0,14	0,04	0,00	0,20	-0,02	1						
Zn^{2+}	-0,10	-0,06	0,04	-0,04	0,09	0,00	-0,06	0,18	0,03	0,26	1					
Al^{3+}	-0,07	-0,30	0,03	-0,31	0,11	-0,13	-0,28	0,62	0,17	0,28	0,23	1				
V	0,00	0,03	-0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,04	-0,02	-0,02	0,01	1			
Si	0,11	0,55	0,25	0,62	0,29	0,53	0,62	-0,14	-0,25	-0,04	-0,08	-0,30	0,05	1		
Q	0,11	-0,51	-0,25	-0,58	-0,22	-0,44	-0,60	0,03	0,05	0,02	0,04	0,36	-0,03	-0,43	1	
P	-0,08	-0,12	0,11	-0,17	0,09	-0,02	-0,13	0,32	0,03	0,11	0,08	0,36	0,05	-0,21	0,31	1

V= vanadio soluble; Si=silicio soluble; Q=caudal; P=precipitación. En **negrita** se muestran los coeficientes estadísticamente significativos para $p<0,01$; y en **naranja** se muestran los coeficientes estadísticamente significativos para $p<0,05$.

La concentración de V no presentó correlación significativa con ninguna otra especie química estudiada, lo que cabe atribuir a los valores anómalos de este metal pesado registrado tras un vertido de residuos que elevó anómalamente la concentración del mismo.

La concentración de NO_3^- y el Q presentaron una relación positiva de moderada a débil ($r=0,11$); esta relación sugiere un aumento de la actividad biológica y por tanto de la lixiviación de NO_3^- con caudales relativamente elevados,

lo que puede ocurrir tanto en primavera como durante la rehumectación otoñal. En todo caso la dispersión de los datos de concentración de NO_3^- frente a los de Q es muy elevada.

Además, el Q presentó correlación significativa y negativa con las concentraciones de todas las demás especies mayoritarias, exceptuando el NO_3^- . Estas correlaciones fueron moderadas para K^+ ($r=-0,22$), SO_4^{2-} ($r=-0,25$), Si ($r=-0,43$) y Ca^{2+} ($r=-0,44$) y más fuertes para Cl^- ($r=-0,51$), Na^+ ($r=-0,58$) y Mg^{2+} ($r=-0,60$).

Finalmente, la precipitación presentó correlaciones no significativas o débilmente significativas (en unos casos positivas y en otros negativas) con los componentes mayoritarios.

Se llevó a cabo un análisis de componentes principales (ACP) complementario del análisis de correlación. Los resultados se presentan en la Tabla 95, en la que se comprueba que los tres primeros componentes (CP1, CP2 y CP3) explican un 55,47 % de la varianza (Tabla 95).

Tabla 95: Análisis de componentes principales para las concentraciones de los iones estudiados, el caudal y la precipitación.

Componentes	CP1	CP2	CP3
% varianza explicada	32,88%	14,91%	7,68%
NO_3^-	0,09	-0,22	0,61
Cl^-	0,91	0,05	0,05
SO_4^{2-}	0,68	0,37	0,22
Na^+	0,91	0,00	-0,07
K^+	0,61	0,45	0,12
Ca^{2+}	0,87	0,22	0,1
Mg^{2+}	0,93	0,05	-0,09
Fe^{2+}	-0,15	0,75	-0,3
Mn^{2+}	-0,23	0,22	-0,53
Cu^{2+}	-0,01	0,48	0,06
Zn^{2+}	-0,07	0,42	-0,1
Al^{3+}	-0,35	0,76	0,09
V	0,02	0,03	-0,09
Si	0,70	-0,18	-0,01
Q	-0,64	0,15	0,52
P	-0,19	0,55	0,33

VALORES SUPERIORES A 0,40 SE DESTACAN EN NEGRITA DENTRO DE LA TABLA

Se observa que el CP1 explicó el 32,88% de la varianza total. En el Río Valiñas se comprueba que los iones Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Si, son los que más contribuyen al CP1, participando en dicho componente en sentido positivo; así mismo destaca la contribución del Q al CP1 de sentido negativo. Este resultado

sugiere que CP1 está relacionado con la estacionalidad, reflejando las elevadas concentraciones de las especies químicas mayoritarias estudiadas, por un lado, y los bajos caudales, por otro lado, durante la época estival.

El CP2 explicó el 14,91% de la varianza total, siendo los iones Fe^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , y K^{+} , así como la precipitación las variables que más contribuyen a este componente, participando todos ellos en el componente en sentido positivo. El hecho de que el Q presente una débil influencia en este componente ($r = 0,15$) sugiere que las concentraciones de Fe^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , y K^{+} dependen más de precipitaciones intensas que de caudales intensos, lo que puede estar relacionado con la importancia de la escorrentía en el lixiviado de estos iones, cuyo efecto puede ser complementado con la resuspensión de sedimentos durante caudales altos (Tabla 95).

El CP3 explicó el 7,68% de la varianza total de los datos, presentando el NO_3^- y el Q los impactos positivos más elevados, mientras que el Mn^{2+} afecta negativamente al mismo. Este resultado concuerda con la débil correlación entre Q y concentración de NO_3^- obtenido por correlación lineal y refuerza la presunción de que dicha relación puede ser debida al aumento de la actividad biológica en primavera o durante la rehumectación otoñal, épocas en la que el caudal puede ser también elevado (Tabla 95).

5.3.1.2 Microcuenca de O Abelar

En la Tabla 96 se puede observar la matriz de correlación entre las concentraciones de los componentes solubles estudiados, el caudal y la precipitación en O Abelar.

Las concentraciones de los iones NO_3^- , Cl^- , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} presentan siempre fuertes correlaciones positivas ($R > 0,50$), siendo la excepción los pares $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ ($r=0,37$), $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ ($r=0,44$) y $\text{NO}_3^-/\text{Mg}^{2+}$ ($r=0,49$), que muestran una correlación moderada. Las correlaciones más fuertes se observaron para los pares Cl^-/K^+ ($r=0,93$), $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ ($r=0,80$) y Cl^-/Na^+ ($r=0,79$). En comparación con el Río Valiñas, en O Abelar se observa que la concentración de NO_3^- está correlacionada positivamente con la de Cl^- y los iones del complejo de cambio (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}), mientras que los SO_4^{2-} y el Si no presentan correlación positiva con todos ellos. Así, para el SO_4^{2-} la única correlación positiva es $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ ($r=0,45$) y para el Si se observan correlaciones positivas en los pares Si/Cl^- ($r=0,23$) y Si/Ca^{2+} ($r=0,50$).

Por otra parte, mientras que en el Río Valiñas los componentes mayoritarios Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Si presentaban una fuerte correlación negativa con el Q, en O Abelar únicamente se observaron relaciones lineales negativas para Na^+ ($r=-0,25$) y Si ($r=-0,42$). Además, dos componentes mayoritarios presentaron correlaciones positivas con el Q que fueron moderadas para NO_3^- ($r=0,22$) y Ca^{2+} ($r=0,47$) y fuertes en el caso del SO_4^{2-} ($r=0,79$). En definitiva, estos resultados ponen de manifiesto que la aplicación intensiva de purín modifica la dinámica temporal de la mayor parte de los componentes mayoritarios, en mayor o menor grado, con excepción del Si. Por otro lado, el importante incremento del contenido en SO_4^{2-} en función del Q puede estar relacionado con la oxidación del sulfuro de hierro, o pirita que contienen los esquistos del complejo de órdenes; la oxidación sería más intensa durante el período seco y los SO_4^{2-} almacenados en los horizontes superficiales del suelo y la zona no saturada pasarían a las aguas superficiales durante la época húmeda por lixiviación.

Considerando los elementos minoritarios, la asociación más robusta se observa para el par Fe^{2+}/V ($r=0,63$). El Fe^{2+} también presenta correlaciones moderadas y positivas con Cu^{2+} ($r=0,21$) y Al^{3+} ($r=0,36$), pero no está correlacionado con Mn^{2+} y Zn^{2+} . El Mn^{2+} , cuyas concentraciones en O Abelar son elevadas, presenta correlaciones moderadas con algunos otros componentes minoritarios, que son

positivas con Al^{3+} ($r=0,28$) y Zn^{2+} ($r=0,36$) y negativas con Cu^{2+} ($r=-0,10$), V ($r=-0,17$) y Si ($r=-0,20$).

Tabla 96: Coeficientes de correlación de Pearson entre los iones estudiados en O Abelar, el caudal y la precipitación, $n=391$ (días de muestreo).

	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	V	Si	Q	P
NO_3^-	1															
Cl^-	0,60	1														
SO_4^{2-}	0,22	-0,09	1													
K^+	0,54	0,93	0,02	1												
Na^+	0,44	0,79	-0,35	0,65	1											
Ca^{2+}	0,61	0,59	0,45	0,53	0,52	1										
Mg^{2+}	0,49	0,58	-0,13	0,37	0,80	0,68	1									
Fe^{2+}	0,35	0,57	0,04	0,72	0,36	0,28	0,09	1								
Mn^{2+}	0,38	0,07	0,60	0,04	-0,06	0,57	0,25	-0,07	1							
Cu^{2+}	-0,03	-0,01	0,01	0,08	-0,05	-0,11	-0,13	0,21	-0,10	1						
Zn^{2+}	0,15	0,07	0,32	0,07	-0,02	0,25	0,10	0,02	0,36	0,16	1					
Al^{3+}	0,25	-0,05	0,41	0,06	-0,16	0,17	-0,08	0,36	0,28	0,06	0,15	1				
V	0,15	0,43	-0,12	0,49	0,31	0,10	0,07	0,63	-0,17	0,08	0,04	0,18	1			
Si	0,04	0,23	-0,48	0,08	0,50	0,03	0,48	0,00	-0,20	-0,05	-0,14	-0,11	0,16	1		
Q	0,22	-0,04	0,79	0,01	-0,25	0,47	0,01	0,00	0,60	-0,08	0,30	0,42	-0,15	-0,42	1	
P	0,08	0,08	0,05	0,09	0,10	0,12	0,07	0,06	0,02	-0,04	0,12	-0,04	0,02	-0,09	0,05	1

V= vanadio soluble; Si=silicio soluble; Q=caudal; P=precipitación. En **negrita** se muestran los coeficientes estadísticamente significativos para $p<0,01$; y en **naranja** se muestran los coeficientes estadísticamente significativos para $p<0,05$.

Para los elementos minoritarios, el Q presentó una correlación débilmente significativa y negativas con el V ($r=-0,15$), lo que se puede atribuir a la oscilación estacional de ambas variables con concentraciones más elevadas de V durante el periodo estival de caudales bajos. Por el contrario, el Q se correlacionó positivamente con las concentraciones Mn^{2+} ($r=0,60$), Zn^{2+} ($r=0,30$) y Al^{3+} ($r=0,42$). La mayor disponibilidad de Al^{3+} , Zn^{2+} y sobre todo de Mn^{2+} para su transferencia a las aguas superficiales durante la estación húmeda con P y Q elevados, no puede ser atribuida únicamente a la resuspensión de sedimentos; la presencia del óxido de manganeso, pirolusita, en los materiales de partida de la microcuenca de O Abelar, puede haber contribuido a la liberación de este metal pesado.

Finalmente, la precipitación presentó correlaciones débiles significativas y positivas únicamente con las concentraciones de Na^+ , Ca^{2+} y Zn^{2+} .

El análisis de componentes principales (ACP) se presenta en la Tabla 97, en la que se comprueba que los tres primeros componentes (CP1, CP2 y CP3) explican un 58,64% de la varianza total.

Tabla 97: Análisis de componentes principales para las concentraciones de los iones estudiados, el caudal y la precipitación.

Componentes	CP1	CP2	CP3
% varianza explicada	29,46%	21,60%	12,08%
NO ₃ ⁻	0,73	0,23	-0,08
Cl ⁻	0,91	-0,21	0,06
SO ₄ ²⁻	0,09	0,90	0,09
Na ⁺	0,86	-0,13	0,30
K ⁺	0,80	-0,45	-0,24
Ca ²⁺	0,79	0,40	-0,29
Mg ²⁺	0,72	-0,15	-0,57
Fe ²⁺	0,62	-0,07	0,68
Mn ²⁺	0,28	0,74	-0,31
Cu ²⁺	-0,01	-0,02	0,44
Zn ²⁺	0,19	0,44	0,01
Al ³⁺	0,17	0,49	0,40
V	0,45	-0,25	0,59
Si	0,25	-0,59	-0,33
Q	0,14	0,87	-0,04
P	0,13	0,07	-0,03

VALORES SUPERIORES A 0,40 SE DESTACAN EN NEGRITA DENTRO DE LA TABLA

Se observa que el CP1 explicó el 29,46 % de la varianza total. En O Abelar los iones NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ los que contribuyen con un mayor peso al CP1, en sentido positivo. Por otro lado, CP1 en O Abelar también está afectado por las concentraciones de algunos elementos minoritarios, en particular Fe²⁺, que forma parte del componente con un peso de 0,62 y el V con un peso de 0,45 (Tabla 97). Mientras que en el río Valiñas Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ presentaban una importante relación negativa con el Q, en O Abelar no ocurre lo mismo; lo cual sugiere que O Abelar no está tan relacionado con la estacionalidad como en el Río Valiñas.

El CP2 explicó el 21,60 % de la varianza total, siendo las concentraciones de SO₄²⁻, Mn²⁺ y el Q las variables que mayor influencia ejercen sobre el mismo, contribuyendo en sentido positivo. Además, CP2 depende en menor medida de las concentraciones de Si y V con las que contribuyen en sentido negativo. Esto sugiere que la disponibilidad de SO₄²⁻ y Mn²⁺ con caudales elevados es el principal factor que determina CP2, en el que también presenta cierta influencia la estacionalidad de Si y V, cuyas concentraciones disminuyen con caudales elevados (Tabla 97).

El CP3 explicó el 12,08 % de la varianza total de los datos, presentando el Fe^{2+} , Cu^{2+} , V y Al^{3+} los impactos positivos más elevados, mientras que Mg^{2+} , Si y Mn^{2+} afectan en sentido negativo (Tabla 97).



5.3.2 Recopilación comparativa de las concentraciones y exportaciones

En la Tabla 98 se presenta una síntesis comparativa de los resultados obtenidos en la cuenca del Río Valiñas y la microcuenca de O Abelar.

En el Río Valiñas, las concentraciones y exportaciones de elementos mayoritarios se ordenaron de acuerdo con la secuencia: $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Si} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Así mismo, las concentraciones y exportaciones de elementos minoritarios presentaron la secuencia: $\text{Fe}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{V}$.

En O Abelar, las concentraciones y exportaciones de elementos mayoritarios se ajustaron a la secuencia: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Si} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+$. Sin embargo, las pérdidas de Mg^{2+} superaron a las de Si, por lo que se obtuvo en orden decreciente la siguiente secuencia: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Si} > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+$. Así mismo, las concentraciones y exportaciones de elementos minoritarios se ordenaron según la secuencia: $\text{Al}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{V}$.

En el Río Valiñas se midieron mayores concentraciones de Cl^- , Na^+ y SO_4^{2-} en comparación con O Abelar. Estos resultados son debidos a la proximidad a la costa de la primera localidad de muestreo en relación con la segunda. Las pérdidas de estos iones mayoritarios también son más elevadas en el Río Valiñas que en O Abelar; sin embargo, debido a la pluviometría más elevada en la segunda cuenca y a las diferencias en el patrón de oscilación estacional las diferencias relativas de las pérdidas por exportación son inferiores a las de las concentraciones.

Las concentraciones de Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} en las aguas de ambas cuencas presentaron un amplio rango de oscilación, de modo que los coeficientes de variación fueron superiores al 70% y con frecuencia mayores que 100%. La concentración media de Fe^{2+} fue del orden de 4 veces superior en el Río Valiñas que en O Abelar. Por el contrario, las concentraciones medias de Mn^{2+} fueron del orden de 6 a 7 veces mayores en O Abelar en comparación con el Río Valiñas. Las concentraciones medias de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} fueron de un orden de magnitud similar, si bien para el Cu^{2+} , las cifras del Río Valiñas son superiores, mientras que para Zn^{2+} y Al^{3+} lo son las de O Abelar.

Tabla 98: Síntesis de las concentraciones y exportaciones medias durante el período de estudio de los iones analizados en las cuencas del Río Valiñas y O Abelar.

1-Nitrato		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	13,27	23,15
Concentración máxima absoluta (mg L ⁻¹)	38,00	123,65
Concentración mínima absoluta (mg L ⁻¹)	5,73	9,81
Media anual-CV (%)	17%	24%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	66,86	206,51
Concentración-tiempo	-0,219**	-0,809**
Precipitación-pérdidas (anual)	0,817**	0,362 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,876**	0,803**
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,672**	0,590**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,967**	0,883**
2-Cloruro		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	22,09	10,32
Concentración máxima absoluta (mg L ⁻¹)	45,44	52,22
Concentración mínima absoluta (mg L ⁻¹)	11,70	5,46
Media anual-CV (%)	14%	8%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	106,01	86,32
Concentración-tiempo	0,017 ^{NS}	-0,266**
Precipitación-pérdidas (anual)	0,939**	0,498 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,975**	0,959**
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,725**	0,670**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,988**	0,988**
3-Sulfato		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	12,17	1,09
Concentración máxima absoluta (mg L ⁻¹)	27,83	3,20
Concentración mínima absoluta (mg L ⁻¹)	7,60	0,31
Media anual-CV (%)	17%	59%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	59,11	14,53
Concentración-tiempo	0,040 ^{NS}	0,205**
Precipitación-pérdidas (anual)	0,865**	0,330 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,949**	0,939**
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,750**	0,545**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,968**	0,911**
4-Sodio		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	16,33	7,83
Concentración máxima absoluta (mg L ⁻¹)	27,20	23,20
Concentración mínima absoluta (mg L ⁻¹)	8,90	3,65
Media anual-CV (%)	15%	9%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	77,14	63,25
Concentración-tiempo	0,080*	-0,356**
Precipitación-pérdidas (anual)	0,931**	0,524 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,976**	0,983**
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,729**	0,675**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,986**	0,991**
5-Potasio		
Resumen	Valiñas	Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	2,57	0,79
Concentración máxima absoluta (mg L ⁻¹)	13,50	104,00
Concentración mínima absoluta (mg L ⁻¹)	1,13	0,21
Media anual-CV (%)	31%	87%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	12,01	8,49
Concentración-tiempo	0,069*	-0,062 ^{NS}
Precipitación-pérdidas (anual)	0,912**	0,497 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,864**	0,029 ^{NS}
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,770**	0,394**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,925**	0,425**

Continuación de la Tabla 98

6-Calcio		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	7,72	2,77
Concentración máxima absoluta (mg L ⁻¹)	20,70	9,39
Concentración mínima absoluta (mg L ⁻¹)	4,47	1,34
Media anual-CV (%)	17%	20%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	36,50	25,97
Concentración-tiempo	0,064*	-0,279**
Precipitación-pérdidas (anual)	0,918**	0,481 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,911**	0,936**
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,744**	0,654**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,680**	0,982**
7-Magnesio		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	4,07	3,27
Concentración máxima absoluta (mg L ⁻¹)	7,30	7,20
Concentración mínima absoluta (mg L ⁻¹)	2,15	1,62
Media anual-CV (%)	18%	10%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	18,97	27,15
Concentración-tiempo	0,080*	-0,527**
Precipitación-pérdidas (anual)	0,924**	0,529 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,976**	0,932**
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,735**	0,668**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,979**	0,983**
8-Hierro		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	28,87	6,15
Concentración máxima absoluta (μg L ⁻¹)	267,00	144,00
Concentración mínima absoluta (μg L ⁻¹)	2,50	0,05
Media anual-CV (%)	73%	124%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	130,97	53,72
Concentración-tiempo	-0,224**	0,085 ^{NS}
Precipitación-pérdidas (anual)	0,353 ^{NS}	0,409 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,373 ^{NS}	0,494 ^{NS}
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,606**	0,437**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,655**	0,625**
9-Manganeso		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	3,16	21,04
Concentración máxima absoluta (μg L ⁻¹)	77,00	137,17
Concentración mínima absoluta (μg L ⁻¹)	0,05	0,08
Media anual-CV (%)	169%	100%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	14,96	286,22
Concentración-tiempo	-0,313**	-0,105*
Precipitación-pérdidas (anual)	0,153 ^{NS}	0,396 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,192 ^{NS}	0,489 ^{NS}
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,244**	0,469**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,385**	0,779**
10-Cobre		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	1,03	0,97
Concentración máxima absoluta (μg L ⁻¹)	13,54	14,10
Concentración mínima absoluta (μg L ⁻¹)	0,11	0,00
Media anual-CV (%)	75%	83%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	5,14	6,81
Concentración-tiempo	0,109**	0,272**
Precipitación-pérdidas (anual)	0,341 ^{NS}	0,201 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,507 ^{NS}	0,610 ^{NS}
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,621**	0,510**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,772**	0,804**

Continuación de la Tabla 98

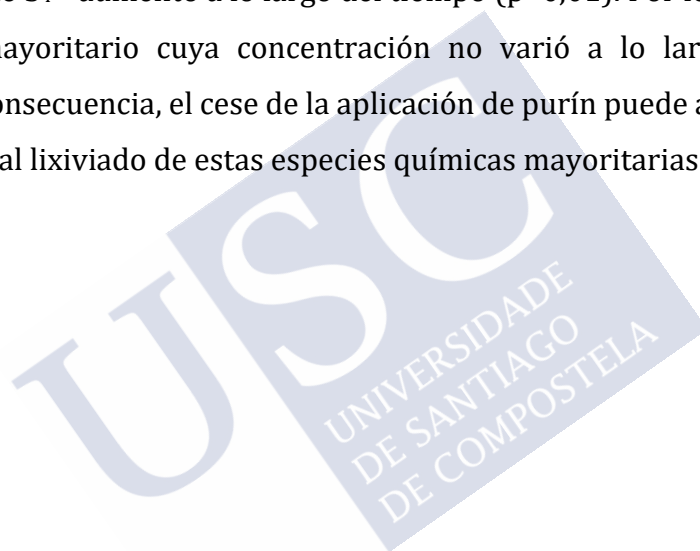
11-Zinc		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	5,14	7,92
Concentración máxima absoluta (µg L ⁻¹)	98,20	101,00
Concentración mínima absoluta (µg L ⁻¹)	0,30	0,71
Media anual-CV (%)	103%	74%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	26,32	80,12
Concentración-tiempo	0,007 ^{NS}	-0,102*
Precipitación-pérdidas (anual)	0,118 ^{NS}	0,510 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,144 ^{NS}	0,480 ^{NS}
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,468**	0,527**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,634**	0,761**
12-Aluminio		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	14,02	24,96
Concentración máxima absoluta (µg L ⁻¹)	201,00	284,00
Concentración mínima absoluta (µg L ⁻¹)	0,31	1,00
Media anual-CV (%)	102%	100%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	74,72	315,69
Concentración-tiempo	-0,132**	-0,095 ^{NS}
Precipitación-pérdidas (anual)	0,381 ^{NS}	-0,054 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,418 ^{NS}	0,350 ^{NS}
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,646**	0,428**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,698**	0,743**
13-Vanadio		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	0,29	0,07
Concentración máxima absoluta (µg L ⁻¹)	34,00	0,39
Concentración mínima absoluta (µg L ⁻¹)	0,08	0,01
Media anual-CV (%)	66%	33%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	1,37	0,52
Concentración-tiempo	-0,071*	-0,113*
Precipitación-pérdidas (anual)	0,595*	0,574 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,536*	0,913**
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,434**	0,645**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,517**	0,927**
14-Silicio		
Resumen	Valiñas	O Abelar
Concentración media (mg L ⁻¹)	5,98	3,94
Concentración máxima absoluta (mg L ⁻¹)	9,99	7,30
Concentración mínima absoluta (mg L ⁻¹)	1,30	0,14
Media anual-CV (%)	22%	34%
Pérdidas media (kg ha ⁻¹ año ⁻¹)	28,33	26,88
Concentración-tiempo	0,105**	-0,460**
Precipitación-pérdidas (anual)	0,760**	0,198 ^{NS}
Caudal-pérdidas (anual)	0,753**	0,329 ^{NS}
Precipitación-pérdidas (mensual)	0,652**	0,486**
Caudal-pérdidas (mensual)	0,908**	0,724**

**nivel de significación para p<0,01; *nivel de significación para p<0,05; ^{NS} no significativo.

Se observó una clara variación estacional en las concentraciones de los componentes mayoritarios Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, y Si. Entre los minoritarios, el Al³⁺ evidenció una cierta estacionalidad mientras que el resto de iones estudiados no presentó una distribución estacional (Tabla 98).

En el caso de la microcuenca de O Abelar, sólo se observó una clara variación estacional en las concentraciones de los componentes mayoritarios Ca^{2+} y Si, así como de los minoritarios Mn^{2+} y Al^{3+} . Para las concentraciones de Na^+ y K^+ se observa una tendencia estacional cuando no se tiene en cuenta los resultados obtenidos tras una aplicación de purín efectuada al comienzo del periodo estudiado (20/11/2008). El resto de iones estudiados no presentó una distribución estacional (Tabla 98).

En O Abelar la concentración de los componentes mayoritarios, Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Si, disminuyeron significativamente ($p < 0,01$) a lo largo del tiempo durante los años estudiados, al igual que ocurría con el NO_3^- . Por el contrario, la concentración de S_4^{2-} aumentó a lo largo del tiempo ($p < 0,01$). Por lo tanto, el K^+ fue el único ion mayoritario cuya concentración no varió a lo largo del período estudiado. En consecuencia, el cese de la aplicación de purín puede afectar directa o indirectamente al lixiviado de estas especies químicas mayoritarias (Tabla 98).



6 CONCLUSÕES

Foram analisadas a variabilidade temporal das concentrações e a exportação de 14 espécies químicas, incluindo 3 aniônicos (nitrato, cloreto e sulfato), 10 catiônicos (sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, manganês, cobre, zinco, vanádio e alumínio), assim como o silício em águas superficiais amostradas na bacia do Rio Valiñas e na microbacia de O Abelar. O período do estudo compreende os anos de 2003 a 2016 no Rio Valiñas e os anos de 2007 a 2016 em O Abelar. A bacia do Rio Valiñas é agroflorestal e se encontra próxima ao litoral. A microbacia de O Abelar esteve ocupada por uma plantação de eucalipto durante o período estudado e previamente seu uso foi agrícola, tendo recebido aplicações intensivas de dejetos líquido suíno (DLS).

1. Durante todos os anos estudados, as precipitações e a vazão foram mais elevadas em O Abelar que no Rio Valiñas. Assim, entre 2003 e 2016 a precipitação anual no Rio Valiñas oscilou entre 726 e 1202 mm, enquanto que entre 2007 e 2016 foram registrados entre 1097 e 1881 mm anuais. Em paralelo, os valores anuais de vazão variaram entre 145 e 269 mm no Rio Valiñas e entre 584 e 1532 mm no O Abelar. Em geral, durante os seis meses mais secos, entre abril e setembro, a vazão ficou em torno de 25,88 % em Valiñas e de 21,65 % em O Abelar.
2. No Rio Valiñas, as concentrações e exportações de elementos majoritários se ordenaram de acordo com a sequência: $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Si} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Assim mesmo, as concentrações e exportações de elementos minoritários apresentaram a sequência: $\text{Fe}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{V}$.
3. Em O Abelar, as concentrações e exportações de elementos majoritários se ajustaram a sequência: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Si} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+$. Porém as exportações de Mg^{2+} superaram as de Si, pelo que se obteve, em ordem decrescente, a seguinte sequência: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Si} > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+$. Assim mesmo, as concentrações e exportações de elementos minoritários se ordenaram segundo a sequência: $\text{Al}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{V}$.
4. As concentrações médias de nitrato aumentaram a 13,27 mg L⁻¹ em Valiñas e 23,15 mg L⁻¹ em O Abelar, sendo as respectivas exportações na saída da

bacia de 66,86 e 206,51 kg ha⁻¹ ano⁻¹. A aplicação intensiva de DLS é a responsável pelas maiores concentrações de nitrato em O Abelar, que superaram os 50 mg L⁻¹ em eventos amostrados após ditas aplicações. Não se observou oscilação estacional das concentrações deste macronutriente em nenhuma das duas áreas estudadas. A concentração de nitrato e a vazão apresentaram uma fraca relação positiva ($p < 0,01$), que pode ser devida ao aumento da atividade biológica com vazões elevadas na primavera ou durante o reumedecimento outonal. O nitrato diminuiu ao longo do tempo, significativamente ($p < 0,01$) nas duas bacias, mas em maior quantidade em O Abelar que no Rio Valiñas.

5. No Rio Valiñas os componentes maioritários cloreto, sulfato, sódio, potássio, cálcio, magnésio e silício apresentam uma clara oscilação estacional com máximos na estação seca e mínimos na estação úmida. A concentração destes elementos e a vazão exibem uma relação linear negativa ($p < 0,01$) e também apresentam uma dependência negativa em escala dupla logarítmica ($p < 0,01$). Portanto, a concentração destas espécies químicas no Rio Valiñas está relacionada com a diluição na estação úmida e a evapotranspiração na estação seca.
6. Por outro lado, em O Abelar, a concentração destes componentes maioritários, em geral não apresentou um padrão de oscilação estacional comum, de modo que pode não estar bem definida, e quando se observa os máximos podem ocorrer na estação úmida ou seca, dependendo da espécie química. Cloreto, potássio e magnésio não apresentaram oscilação estacional nem relação entre concentração e vazão. O sulfato e, em menor medida o cálcio, mostraram uma oscilação com máximos na estação úmida e pelo tanto uma relação positiva com a vazão. Para o sódio se observaram máximos na estação seca e uma fraca relação negativa com a vazão. O silício apresentou uma clara oscilação estacional e uma correlação negativa com a vazão.
7. As maiores concentrações de cloreto, sódio e sulfato registradas no Rio Valiñas em comparação com O Abelar são devidas a proximidade à costa da primeira localidade de amostragem em relação com a segunda. As exportações destes íons maioritários também são mais elevadas no Rio

Valiñas que em O Abelar, porém, devido a pluviosidade mais elevada na segunda bacia e as diferenças no padrão de oscilação estacional, as diferenças relativas das perdas por exportação são inferiores às das concentrações.

8. Em O Abelar a concentração dos componentes majoritários cloreto, sódio, cálcio, magnésio e silício, diminuíram significativamente ($p < 0,01$) ao longo do tempo durante os anos estudados, o mesmo comportamento foi observado para o nitrato. Pelo contrário, a concentração de sulfato aumentou ao longo do tempo ($p < 0,01$). Portanto, o potássio foi o único íon majoritário cuja concentração não variou ao longo do período estudado. Em consequência, a finalização da aplicação de DLS pode afetar direta ou indiretamente ao lixiviado destas espécies químicas majoritárias.
9. As concentrações médias de potássio foram de $2,57 \text{ mg L}^{-1}$ no Rio Valiñas e $0,79 \text{ mg L}^{-1}$ em O Abelar, que podem ser consideradas médias e baixas respectivamente. Estes valores mostram a composição do material de origem nas duas bacias. Os valores máximos são de $13,50 \text{ mg L}^{-1}$ na primeira e $104,00 \text{ mg L}^{-1}$ na segunda. Os máximos de O Abelar estão relacionados com a aplicação de DLS. Os máximos do Rio Valiñas ainda que de uma ordem de magnitude inferior, são indicativos de risco de contaminação, dado que superam o limite dos 10 mg L^{-1} .
10. No Rio Valiñas se apreciam correlações positivas e significativas ($p < 0,01$) entre as concentrações dos componentes majoritários que apresentam um padrão similar de oscilação estacional e correlação negativa com a vazão, incluindo cloreto, sulfato, sódio, potássio, cálcio, magnésio e silício. Em O Abelar se mantêm correlações positivas e significativas entre cloreto e os cátions de troca, sódio, potássio, cálcio e magnésio; porém o sulfato e o silício nem sempre estão associados aos anteriores íons; este resultado se interpreta como uma consequência da influência da aplicação de DLS sobre a concentração e padrões de oscilação estacional das espécies químicas estudadas.
11. As concentrações médias de cálcio e magnésio apresentaram valores mais elevados no Rio Valiñas que em O Abelar. As concentrações de cálcio são da ordem de três vezes maiores na primeira destas bacias, enquanto que o

magnésio é ligeiramente superior. Estes resultados estão de acordo com a composição do material de partida, já que, a plagioclase dos materiais graníticos é uma fonte importante de cálcio no Rio Valiñas. As exportações de Ca também foram mais elevadas no Rio Valiñas. Porém as exportações de magnésio foram ligeiramente superiores na microbacia de O Abelar que na do Rio Valiñas, devido a maior vazão registrada. .

12. No Rio Valiñas, a distribuição estacional das concentrações dos microelementos ferro, manganês, cobre, zinco e vanádio é muito irregular, de modo que não se evidencia estacionalidade; o alumínio apresenta uma oscilação estacional com máximos na estação úmida e uma relação positiva com a vazão, o que sugere aportes deste elemento por mobilização dos sedimentos durante seu aumento. Em O Abelar, o manganês apresenta uma clara oscilação estacional com máximos na estação úmida, enquanto que para o alumínio se observa um padrão de distribuição similar, entretanto menos acentuado; manganês, alumínio e zinco apresentam relações lineares positivas com a vazão, enquanto que entre vanádio e vazão se detectou uma fraca correlação negativa.
13. As concentrações de ferro, manganês, cobre, zinco e alumínio nas águas de ambas bacias foram extremamente variáveis, de modo que os coeficientes de variação foram superiores a 70 % e com frequência maiores que 100 %. A concentração média de ferro foi na ordem de 4 vezes superior no Rio Valiñas que em O Abelar. Por outro lado, as concentrações médias de manganésio foram na ordem de 6 a 7 vezes maiores em O Abelar em comparação com o Rio Valiñas. As concentrações médias de cobre, zinco e alumínio foram de uma ordem de magnitude similar, embora, para o cobre, as concentrações do Rio Valiñas foram superiores, enquanto que, para o zinco e para o alumínio, foram superiores as de O Abelar. As concentrações de micronutrientes estão em consonância com a composição do material de origem nas duas bacias estudadas; em O Abelar se observaram concentrações de manganês que superaram o limite de 60 mg L⁻¹.
14. As concentrações de vanádio solúvel em O Abelar oscilaram entre 0,07 e 0,39 µg L⁻¹. No Rio Valiñas estas concentrações variaram entre 0,08 e 1,12 µg L⁻¹, em todas as amostras estudadas, exceto em quatro nas que se

mediram entre 13 e 34 $\mu\text{g L}^{-1}$, superando amplamente os limites de risco ambiental propostos para este elemento. Os valores anómalos de vanádio solúvel detectados parecem estar associados ao vertido pontual de um efluente contaminante.



7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AEMET (AGENCIA ESTATAL DE METEOROLOGÍA) (2009). Generación de escenarios regionalizados de cambio climático para España. Agencia Estatal de Meteorología, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Madrid, 158 páginas.
- ALEWELL, C., MANDERSCHIED, B., MEESENBURG, H., BITTERSÖHL, J. (2000). Is acidification still an ecological threat? *Nature*, 407:856-857 páginas.
- ALONSO GUTIÉRREZ, M.G., ARNAUD VIÑAS, M.R., ROJAS CHÁVEZ, R. (2004). Tratamiento alternativo para la remoción de hierro en agua de abastecimiento municipal. *Higiene y Sanidad Ambiental*, 4:98-105 páginas.
- ÁLVAREZ-COBELAS, M., ANGELER, D., SANCHEZ-CARRILLO, S. (2008). Export of nitrogen from catchments: a worldwide analysis. *Environmental Pollution*, 156:261-269 páginas.
- ANTELO CORTIZAS, J.M., ARCE VÁZQUEZ, F. (1996). Características físicoquímicas das augas superficiais. En: DÍAZ FIERROS, F. (Coord.), *As Augas de Galicia*. Consello da Cultura Galega, 351-446 páginas.
- ARAUZO, M., DÍEZ, J.A., HERNÁIZ, P. (2003). Estimación de balances hídricos y lixiviación de nitratos en sistemas agrícolas. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*, Vol. VI, 40-44 páginas.
- AUGAS DE GALICIA (2010). Plan Hidrológico - Demarcación Hidrográfica de Galicia-Costa. Anexo VII. Inventario de presiones. Xunta de Galicia. Conselleria de Medio Ambiente, Territorio e Infraestruturas, 87 páginas.
- BÁSCONES, M.S. (2001). Utilización agrícola del estiércol licuado de ganado porcino: método rápido de determinación del valor fertilizante. Establecimiento de las bases para el diseño de un óptimo plan de fertilización. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid, 322 páginas.
- BEITA-SANDÍ, W., BARAHONA-PALOMO, M. (2010). Físico-química de las aguas superficiales de la Cuenca del río Rincón, Península de Osa, Costa Rica. *Cuadernos de Investigación UNED*, 2(2):157-179 páginas.
- BERNÁRDEZ, P., OSPINA-ALVAREZ, N., CAETANO, M., PREGO, R. (2013). Fluvial contributions of nutrient salts, dissolved trace elements and organic carbon to the sea by pristine temperate rivers (SW Europe). *Environmental Chemistry*, 10: 42-53.
- BOE (Boletín Oficial del Estado)(2003). Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- BONILLA PORTILLA, F.A. (2013). Análisis de parámetros hidrogeoquímicos del Manantial El Castillo, Xalapa durante el período 2010-2012. Tesis de Máster, Univesidad Veracruzana 78 páginas.
- BRAGA, B., PORTO, M., TUCCI, C.E.M. (1999). Monitoramento de quantidade e qualidade das águas. En: BRAGA, A.C., TUNDISI, J. G. (Eds). *Águas doces no Brasil*. Escrituras, São Paulo, 637-652 páginas.
- BUBB, J.M., LESTER, J.N. (1994). Anthropogenic heavy metal inputs to lowland river systems, a case study. The River Stour, U.K. *Water, Air and Soil Pollution*, 78:279-296 páginas.
- BUENO, L.F., GALBIATTI, J.A., BORGES, M.J. (2005). Monitoramento de variáveis de qualidade de água no horto Ouro Verde – Conchal – SP. *Engenharia Agrícola*, 25(3):742-748 páginas.

- BURT, R., WILSON, M.A., KECK, T.J., DOUGHERTY, B.D., STROM, D.E., LINDAHL, J.A. (2003). Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advances in Environmental Research*, 8:51-67 páginas.
- BURT, T.P., HEATHWAITE, A.L., TRUDGILL, S.T. (1993). *Nitrate: processes, patterns and management*. Wiley, Chichester, UK, 444 páginas.
- CAMPBELL, J.L., HORNBECK, J.W., MITCHELL, M., ADAM, M.B., CASTRO, M.S., DRISCOLL, C.T., KAHL, J.S., KOCHENDERFER, J.N., LIKENS, G.E., LYNCH, J.A., MURDOCH, P.S., NELSON, S.J., SHANLEY, J.B. (2004). Input-output budgets of inorganic nitrogen for 24 forest watersheds in the northeastern United States: A review. *Water Air, and Soil Pollution*, 151:373-396 páginas.
- CARBALLAS, T., DÍAZ-FIERROS, F., ACEA, M.J., CABANEIRO, A., CARBALLAS, M., GIL, F., LEIROS, M.C., LÓPEZ, E., NÚÑEZ, A., VILLAR, M.C. (1990). *El purín de vacuno en Galicia. Caracterización, poder fertilizante y problemas ambientales*. COTOP-Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, 162 páginas.
- CÁRDENAS, G., CÁRDENAS, J. (2009). *Agricultura, urbanización y agua*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). San José, Costa Rica, 44 páginas.
- CÁRDENAS, J. (2003). *La calidad de las aguas para estudiantes de Ciencias Ambientales*. Universidad Distrital, Colombia.
- CARPENTER, S., CARACO, N., CORRELL, D.L., HOWARTH, R.W., SHARPLEY, A.N., SMITH, V.H. (1998). Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Issues in Ecology*, 3:1-12 páginas.
- CASALÍ, J., GASTESI, R., ÁLVAREZ-MOZOS, J., DE SANTISTEBAN, M.L., DEL VALLE DE LERSUNDI, J., GIMÉNEZ, R., LARRAÑAGA, A., GOÑI, M., AGIRRE, U., CAMPO, M.A., LÓPEZ, J.J., DONEZAR, M. (2008). Runoff, erosion, and water quality of agricultural watersheds in central Navarre (Spain). *Agricultural Water Management*, 75:1111-1128 páginas.
- CASTAÑO, J.G., BOTERO, C.A., PEÑARANDA, S. (2007). Corrosión atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores. *Revista de Metalurgia*, 43(2):133-145 páginas.
- CASTELLANOS GONZÁLEZ, L., DE MELLO PRADO, R., SILVA CAMPOS, C.N. (2015). El silicio en la resistencia de los cultivos a las plagas agrícolas. *Cultivos Tropicales*, 36(Suppl. 1):16-24 páginas.
- CASTILLO RODRÍGUEZ, F., MARTÍNEZ CORTIZAS, A., BLANCO CHAO, R. (2006). O clima de Galicia. En: NARANJO, L., PÉREZ MUÑUZURI, V. (Eds). *A Variabilidade Natural do Clima de Galicia*. Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible, 19-91 páginas.
- CATALÁN, L.J. (1990). *Química del agua*. 2ª Ed. Librería Editorial Bellisco. Madrid, 423 páginas.
- CHAPMAN, D.V. (1989). *Concepts and Strategies for Biological Monitoring*. University of London, 45 páginas.
- CHUDAIEVA, V. A., SHESTERKIN, V. P., CHUDAIEV, O. V. (2011). Trace Elements in Surface Water in Amur River Basin. *Water Resources* 38(5):650-661 páginas.
- COLPAS-CASTILLO, F., MORALES, J.J., SEVERICHE-SIERRA, C.A. (2014). Analytical assessment by colorimetric method of aluminium determination dissolved in water. *Revista Boliviana de Química*, 31(2):42-46 páginas.
- CORADI, P.C.; FIA, R.; PEREIRA-RAMIREZ, O. (2009). Avaliação da qualidade da água superficial dos cursos de água do município de Pelotas-RS, Brasil. *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 4(2):46-56.

- DAFONTE DAFONTE, J., GONZÁLEZ GARCÍA, M.A., TABOADA CASTRO, M.T., PAZ GONZÁLEZ, A. (1999). Variabilidad espacial de las propiedades generales del suelo en una cuenca agrícola. En: PAZ GONZÁLEZ, A., TABOADA CASTRO, M.T. (Eds.), Avances sobre el estudio de la erosión hídrica. Colección Cursos, Congresos, Simposios 52, Universidade da Coruña, 269–278 páginas.
- DAVIS, S.N. (1964). Silica in streams and ground water. *American Journal of Science*. 262,:870–891 páginas.
- DEKOV, K.M., ARAÚJO, F., VAN GRIEKEN, R., SUBRAMANIAN, V. (1998). Chemical composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). *Science of the Total Environment*, 212:89-105 páginas.
- DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT, FOOD AND RURAL AFFAIRS. (2004). Chapter 2: The pathways by which pollutants reach water. En: *Water quality: A diffuse pollution review*. Crown Publications, Government of UK, 12-28 páginas.
- DIAMOND, J.S., COHEN, M.J. (2017). Complex patterns of catchment solute–discharge relationships for coastal plain rivers. *Hydrological processes*, 32:388-401 páginas.
- DÍAZ-FIERROS, F. (2000). Procesos de contaminación difusa del agua en áreas urbanas y periurbanas de la cuenca del río Sar. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela.
- DÍAZ-FIERROS, F. (2003). As augas superficiais. En: *Reflexions sobre o Medio Ambiente en Galicia*; CASARES LONG, J.J. (Ed.), Xunta de Galicia: Santiago de Compostela, 251–271 páginas.
- DIÉGUEZ VILLAR, A. (1998). Estudio del contenido en iones mayoritarios de las aguas de escorrentía de dos cuencas agrícolas. Tesis de Licenciatura. Universidade da Coruña, 94 páginas.
- DISE, N.B., WRIGHT, R.F. (1995). Nitrogen leaching from European forests in relation to nitrogen deposition. *Forest Ecology and Management*, 71:153–161 páginas.
- DURAND, P., BREUER, L., JOHNES, P., BILLEN, G., BUTTURINI, A., PINAY, G., GRINSVEN, H., GARNIER, J., RIVETT, M., REASY, D., CURTIS, C., SIEMENS, J., MARBELY, S., KASTE, Ø., HUMBORG, C., LOEB, R., KLEIN, J., HEJZLAR, J., SKOULIKIDIS, N., KORTELAINE, P., LEPISTÖ, A., WRIGHT, R. (2011). Nitrogen processes in aquatic ecosystems. En: SUTTON, M.A., HOWARD, C.M., ERISMAN, J.W. (Eds.), *The European Nitrogen Assessment*,. Cambridge University Press, 126-146 páginas.
- ECOFLUIDOS INGENIEROS (2012). Estudio de la calidad de fuentes utilizadas para consumo humano y plan de mitigación por contaminación por uso doméstico y agroquímicos en Apurímac y Cusco. Organización Panamericana de la Salud. Fondo para el Logro de los ODM, 105 páginas.
- EDWARDS, A.M.C., LISS, P.S. (1973). Evidence for buffering of dissolved silicon in fresh waters. *Nature*, 243:341-342 páginas.
- EEA. (2001). Analysis and mapping of soil problem areas (hot spots). Final Report. European Environment Agency. Denmark, 62 páginas.
- EEA. (2015). Freshwater quality. European Environment Agency. Denmark. Disponible em: <https://www.eea.europa.eu/soer-2015/europe/freshwater> (Fecha de acceso: 16/07/2019).

- ESPINHA MARQUES, J., SAMPER, J., PISANI, B., ÁLVARES, D., VIEIRA, G.T., MORA, C., CARVALHO, J.M., CHAMINÉ, H., MARQUES, J., SODRÉ BORGES, F. (2006). Avaliação de recursos hídricos através de modelação hidrológica: aplicação do programa VISUAL BALAN v2.0 a uma bacia hidrográfica na Serra da Estrela (Centro de Portugal). *Cadernos do Laboratorio Xeoloxico de Laxe*, 31:43-65 páginas.
- FAOSTAT. (2018). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Data for Livestock. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QA> (Fecha de acceso: 31/10/2018).
- FISCHER, R., MUES, V., ULRICH, E., BECHER, G., LORENZ, M. (2007). Monitoring of atmospheric deposition in European forests and an overview on its implication on forest condition. *Applied Geochemistry*, 22(6):1129–1139 páginas.
- FÖRSTNER, U. (1989). Contaminated sediments: lectures on environmental aspects of particle-associated chemicals in aquatic systems. *Lecture Notes in Earth Sciences*, 21:1-75 páginas.
- FÖRSTNER, U., AHLF, W., CALMANO, W. (1993). Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science Technology*, 28(8-9), 307-317.
- FÖRSTNER, U., WITTMANN, G.T.W. (1983). *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg New York, 481 páginas.
- FOURNIER, F. (1975). *Conservación de suelos*. Mundi-Prensa, Madrid, 254 páginas.
- GAILLARDET, J., DUPRÉ, B., LOUVAT, P., ALLÈGRE, C.J. (1999). Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159:3-30 páginas.
- GAILLARDET, J., VIERS, J., DUPRÉ, B. (2005). Trace element in river waters. En: DREVER, J.J., HOLLAND, H.D. (Eds.), *Treatise on geochemistry*, Elsevier, Nueva York, 5:225–272 páginas.
- GALINDO, G., HERRERO, M.A., FLORES, M., FERNANDEZ TURIEL, J.L. (1999). Correlación de metales trazas en aguas subterráneas en la cuenca del Río Salado, provincia de Buenos Aires, Argentina. *Hidrología Subterránea. Serie de Correlación Geológica*, 13:251–264 páginas.
- GARCÍA PAZ, C., MACÍAS VÁZQUEZ, F., DÍAZ-FIERROS, F.V. (1977). Relación entre la composición química de las aguas superficiales y la mineralogía de los suelos de Galicia. *Nova Acta Científica Compostelana; Biología*, 1:337-363 páginas.
- GARMO, Ø.A., SKJELKVÅLE, B., DE WIT, H.A., COLOMBO, L., CURTIS, C., FÖLSTER, J., HOFFMANN, A., HRUŠKA, J., HØGÅSEN, T., JEFFRIES, D.S., KELLER, W.B., KRÁM, P., MAJER, V., MONTEITH, D.T., PATERSON, A.M., ROGORA, M., RZYCHON, D., STEINGRUBER, S., STODDARD, J.L., VUORENMAA, J., WORSZTYNOWICZ, A. (2014). Trends in surface water chemistry in acidified areas in Europe and North America from 1990 to 2008. *Water Air and Soil Pollution*, 225:1880, 14 páginas.
- GÓRSKI, J., DRAGON, K., KACZMAREK, P.M.J. (2019). Nitrate pollution in the Warta River (Poland) between 1958 and 2016: trends and causes. *Environmental Science Pollution Research International Journal*, 26:2038-2046 páginas.
- GUMMOW, B., BOTHA, C., NOORDHUIZEN, J., HEESTERBEEK, J. (2005). The public health implications of farming cattle in areas with high background concentrations of vanadium. *Preventive Veterinary Medicine*, 72:281-290 páginas.
- HAINES, T.A., BAKER J.P. (1986). Evidence of fish population responses to acidification in eastern United States. *Water Air and Soil Pollution*, 31:605–629 páginas.
- HUNSAKER, C.T., JOHNSON, D.W. (2017). Concentration-discharge relationships in headwater streams of the Sierra Nevada, California. *Water Resources Research*, 53:7869–7884 páginas.

- INGARAMO, O.E., VIDAL VÁZQUEZ, E., PAZ GONZÁLEZ, A. (2004). Comparación de la escorrentía medida y simulada mediante un modelo con eventos individuales. XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Paraná, Argentina, 7 páginas.
- ITATÍ GIMÉNEZ, L. (2009). Predicción temporal y espacial de las precipitaciones mensuales en Galicia. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidade da Coruña, 225 páginas.
- IWASHITA M., SHIMAMURA T. (2003). Long-term variations in dissolved trace elements in the Sagami River and its tributaries (upstream area), Japan. *Science of the Total Environment*, 312:167-179 páginas.
- JARVIE, H.P., NEAL, C., RYLAND, G.P., LEACH, D.V., HOUSE, W.A. (1997). Major ion concentrations and the inorganic carbon chemistry of the Humber Rivers. *Science of the Total Environment*, 194-195:285-302 páginas.
- JARVIS, S.C. (2002). Environmental impacts of cattle housing and grazing. En: KASKE, M., SCHOLZ, H., HÖLTERSINKEN, M. (Eds.), *Recent developments and perspectives in bovine medicine. Keynote lectures of the 22nd World Buiatrics Congress. (WBC)*, Hannover, Germany. WBC, Hannover, Germany, 10-23 páginas.
- JIMÉNEZ, C., BLANCA, E. (2001). La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiadas. Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A.C. Instituto de Ingeniería de la UNAN y FEMISCA, México:Limusa,926 páginas.
- JUDD, K., LIKENS, G.E., GROFFMAN, P.M. (2003). High nitrate retention during winter in soils of the Hubbard brook experimental forest. *Ecosystems*, 10:217-225 páginas.
- KRONVANG, B., BRUHN, A.J. (1996). Choice of sampling strategy and estimation method for calculating nitrogen and phosphorus transport in small lowland streams. *Hydrological Processes*, 10:1483-1501 páginas.
- LIN C., LEE, C.J., MAO, W.M., NADIM, F. (2009). Identifying the potential sources of di-(2-ethylhexyl) phthalate contamination in the sediment of the Houjing River in southern Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*; 161(1):270-275 páginas.
- LOBERA LÖSSEL, J.B., MARTÍNEZ RANGEL, P., FERRÁNDEZ FERRÁNDIZ, F., MARTÍN GÁMEZ, J. (1998). Reutilización agronómica de los purines del cerdo. Serie Técnica y de Estudios. Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente. Región de Murcia, 162 páginas.
- LÓPEZ PERIAGO, E., SOTO GONZÁLEZ, B., RUBINOS GONZÁLEZ, D., DÍAZ-FIERROS, F. (2001). Efectos de las propiedades hidráulicas del suelo sobre la respuesta hidrológica calculada por LISEM 5.0. *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 26:231-242 páginas.
- MACÍAS VÁZQUEZ, F., CALVO DE ANTA, R. (2009). Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. Santiago de Compostela Xunta de Galicia, 299 páginas.
- MACÍAS, F., OTERO, J.L., ROMERO, E., VERDE, R., PARGA, E., RODRÍGUEZ, L., MACÍAS, F., TABOADA, M. (2003). Seguimiento de la contaminación de suelos y aguas de Galicia por residuos agrarios eutrofizantes, Santiago de Compostela: Xunta de Galicia, 207 páginas.
- MAGRAMA (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente). (2012). Caracterización de sistemas de gestión de deyecciones: sector porcino intensivo. NIPO: 280120454.
- MAGRAMA (MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE). (2011). Anuario de estadística 2011. Centro de Publicaciones, Minsiterio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Madrid, 1189 páginas.
- MAKEYEV, A.O., BERKGAUT, V.V. (1989). Weathering of silicates as a source of mineral nutrients for plants, as exemplified by soils with texturally-differentiated profile of the Komi ASSR. *Soviet Soil Science*, 21(3):42-52 páginas.

- MARTIN, J.M., WHITFIELD, M. (1983). The significance of the river input of chemical elements to the ocean. En: WONG, C.S., BOYLE, E., BRULAND, K.W., GOLDBERG, E.D. (Eds), Trace metals in seawater., Plenum, New York, 265-296 páginas.
- MARTÍNEZ ALFARO, P.E., MARTÍNEZ SANTOS, P., CASTAÑO CASTAÑO, S. (2006). Fundamentos de Hidrogeología. Mundi-Prensa, Madrid, 284 páginas.
- MARTÍNEZ, C.M. (2005). Utilización de ultratrazas de metales pesados como trazadores de los efectos antropogénicos producidos en ecosistemas acuáticos. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz, 355 páginas.
- MARTÍNEZ, C.V. (2002). Control, diagnosis y prevención de la contaminación difusa en una cuenca agraria. Tesis doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, 632 páginas.
- MATZNER, E., MURACH, D. (1995). Soil changes induced by air pollutant deposition and their implication for forests in central Europe. *Water, Air, and Soil Pollution*, 85(1): 63-76 páginas.
- MAYER, B., SHANLEY, J.B., BAILEY, S.W., MITCHELL, M.J. (2010). Identifying sources of stream water sulfate after a summer drought in the Sleepers River watershed (Vermont, USA) using hydrological, chemical, and isotopic techniques. *Applied Geochemistry*, 25:747-754 páginas.
- MCKEAGUE, J.A., CLINE, M.C. (1963a). Silica in soil solutions. I. The form and concentration of dissolved silica in aqueous extracts of some soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 43: 70-82 páginas.
- MCKEAGUE, J.A., CLINE, M.C. (1963b). Silica in soil solutions. II. The absorption of monosilicic acid by soil and by other substances. *Canadian Journal of Soil Science*, 43: 83-96 páginas.
- MEMBIELA, P., MONTES, C., MARTÍNEZ-ANSEMIL, E. (1991). Características hidroquímicas de los ríos de Galicia (NW Península Ibérica). *Limnetica*, 7:163-174 páginas.
- MEYBECK, M., HELMER, R. (1989). The quality of river: from pristine stage to global pollution. Elsevier Science Publications, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology (Global and Planetary Change Section)*, 75:283-309 páginas.
- MEYER, J.L., MCDOWELL, W.H., BOTT, T.L., ELWOOD, J.W., ISHIZAKI, C., MELACK, J.M., PECKARSKY, B.L., PETERSON, B.J., RUBLEE, P.A. (1988). Elemental dynamics in streams. *Journal of the North American Benthological Society*, 7:410-432 páginas.
- MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE. (2000). Libro blanco del agua en España. Centro de Publicaciones, Secretaría General Técnica, Ministerio de Medio Ambiente. Madrid, 637 páginas.
- MIRÁS AVALOS, J.M., MESTAS VALERO, R.M., SANDE FOUZ, P., PAZ GONZÁLEZ, A. (2009). Consistency analysis of pluviometric information in Galicia (NW Spain). *Atmospheric Research*, 94:629-640 páginas.
- MIRÁS AVALOS, J.M., PAZ GONZÁLEZ, A., VIDAL VÁZQUEZ, E., SANDE FOUZ, P. (2007). Mapping monthly rainfall data in Galicia (NW Spain) using inverse distances and geostatistical methods. *Advances in Geosciences*, 10:51-57 páginas.
- MIRÁS AVALOS, J.M., VALCÁRCEL ARMESTO, M., DE ABREU, C.A., DA SILVA DIAS, R., VIDAL VÁZQUEZ, E. (2015). Temporal oscillation and losses of three carbon forms in a microcatchment of NW Spain. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 46:296-308 páginas.
- MISSSELBROOK, T.H., NICHOLSON, F.A., CHAMBERS, B.J. (2005). Predicting ammonia losses following the application of livestock manure to land. *Bioresource Technology*, 96:159-168 páginas.

- MOLINERO HUGUET, J., SORIANO HOYUELAS, G., SAMPER CALVETE, J. (1998). Calidad y contaminación de las aguas subterráneas en Galicia: situación actual y estudio de detalle en la cuenca del Valiñas. Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente, 255-261 páginas.
- MOREAU, S., BERTRU, G., BUSON, C. (1998). Seasonal and spatial trends of nitrogen and phosphorus loads to the upper catchment of the river Vilaine (Brittany): relationships with land use. *Hydrobiologia*, 373-374:247-258 páginas.
- MOREDA-PIÑEIRO, J., ALONSO-RODRÍGUEZ, E., MOSCOSO-PÉREZ, C., BLANCO-HERAS, G., TURNES-CAROU, I., LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, S., PRADA-RODRÍGUEZ, D. (2014). Influence of marine, terrestrial and anthropogenic sources on ionic and metallic composition of rainwater at a suburban site (northwest coast of Spain). *Atmospheric Environment*, 88:30-38 páginas.
- MUSY, A. (2001). Water quality formation and hydrologic cycle. Cours Hydrologie générale. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Laboratoire d'Hydrologie et Aménagement. (http://echo2.epfl.ch/VICAIRE/mod_2/chapt_3/main.htm). Último acceso 04 de julio de 2019.
- NARANJO, L., PÉREZ MUÑUZURI, V. (2006). Variabilidade do clima en Galicia. O clima de Galicia. Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible. Xunta de Galicia, 290 páginas.
- NAVARRO, A., CARMONA, J.M., FONT, X. (1996). Contaminación de suelos y aguas subterráneas por vertidos industriales. *Acta Geológica Hispánica*, 30:49-62 páginas.
- NAVARRO, H.J., PAREDES, A.M.A., MANSO, J.M. (Coords.) (2009). Hidrología de conservación de aguas captación de precipitaciones horizontales y escorrentías en zonas secas. Universidad de Valladolid, 443 páginas.
- NAVARRO, S., NAVARRO, G. (2003). Química Agrícola. El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. 2ª Ed. Mundi-Prensa, Madrid, 487 páginas.
- NEAL, C., KIRCHNER, J.W. (2000). Sodium and chloride levels in rainfall, mist, streamwater and groundwater at the Plynlmon catchments, mid-Wales: inferences on hydrological and chemical controls. *Hydrology and Earth System Sciences*, 4:295-310 páginas.
- NEAL, C., NEAL, M., REYNOLDS, B., MABERLY, S.C., MAY, L., FERRIER, R.C., SMITH, J., PARKER, J.E. (2005). Silicon concentrations in UK surface waters. *Journal of Hydrology*, 304:75-93 páginas.
- NRIAGU, J.O. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279:409-411 páginas.
- NRIAGU, J.O. (1988). A silent epidemic of environmental poisoning. *Environmental Pollution*, 50:139-161 páginas.
- NYSTRAND, M.I., ÖSTERHOLM, P., NYBERG, M.E., GUSTAFSSON, J.P. (2012). Metal speciation in rivers affected by enhanced soil erosion and acidity. *Applied Geochemistry*, 27(4):906-916 páginas.
- OCAMPO, C.J., OLDHAM, C.E., SIVAPALAN, M., TURER, J.V. (2006). Hydrological versus biogeochemical control on nitrate export: a test of the flushing mechanism. *Hydrological Processes*, 20:4269-4286 páginas.
- OLLIVIER, P., RADAKOVITCH, O., HAMELIN, B. (2011). Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology*, 285:15-31 páginas.
- OSLER, G.H., SOMMERKORN, M. (2007). Toward a complete soil C and N cycle: incorporating the soil fauna. *Ecology*, 88(7):1611-1621 páginas.

- OSÓRIO, W.R., SIQUEIRA, C.A., FREIRE, C.M.-A., GARCÍA, A. (2005). Effects of the longitudinal and transversal structural grain morphologies upon the corrosion resistance of zinc and aluminium specimens *Revista de Metalurgia*, 41(Vol. Extr.):176-180 páginas.
- PALLEIRO, L. (2016). Influencia de la escorrentía rural sobre el aporte de metales pesados y sedimentos al sistema fluvial: análisis a escala de cuenca. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña.
- PALLEIRO, L., RODRÍGUEZ-BLANCO, M.L., TABOADA-CASTRO, M.M., TABOADA-CASTRO, M.T. (2012). Dissolved and particulate metals in the mero river (NW Spain): Factors affecting concentrations and load during runoff events. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 43:88-94 páginas.
- PALLEIRO, L., RODRÍGUEZ-BLANCO, M.L., TABOADA-CASTRO, M.M., TABOADA-CASTRO, M.T. (2014). Hydroclimatic control of sediment and metal export from a rural catchment in northwestern Spain. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18:3663-3673 páginas.
- PALLEIRO, L., RODRÍGUEZ-BLANCO, M.L., TABOADA-CASTRO, M.M., TABOADA-CASTRO, M.T. (2016). Factors controlling the metal levels in headwater stream draining an agroforestry catchment (Galicia, NW Spain). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 44:042004, 5 páginas.
- PAZ GONZÁLEZ, A., DÍAZ FIERROS, F., SOTO GONZÁLEZ, B., LÓPEZ PERIAGO, E. (2003). Uso de un modelo basado en eventos para evaluar la conductividad hidráulica en una cuenca de pequeñas dimensiones. *Estudios de la Zona no Saturada del Suelo*, Vol. VI, 313-318 páginas.
- PERRY, J., VANDERKLEIN, E. (1996). *Water quality: management of a natural resource*. London. Blackwell Science, 639 páginas.
- PIONKE, H.B., GBUREK, W.J., SCHNABEL, R.R., SHARPLEY, A.N., ELWINGER, G.F. (1999). Seasonal flow, nutrient concentrations and loadings patterns in stream flow draining an agricultural hill-land watershed. *Journal of Hydrology*, 220:62-73 páginas.
- PISANI, B. (2008). Acoplamiento de modelos hidrológicos semidistribuidos y Sistemas de Información Geográfica. Tesis doctoral. Universidade da Coruña.
- PRECHTEL, A., ALEWELL, C., ARMBRUSTER, M., BITTERSÖHL, J., CULLEN, J.M., EVANS, C.D., HELLIWELL, R., KOPÁČEK, J., MARCHETTO, A., MATZNER, E., MEESENBURG, H., MOLDAN, F., MORITZ, K., VESELÝ, J., WRIGHT, R.F. (2001). Response of sulphur dynamics in European catchments to decreasing sulphate deposition. *Hydrology and Earth System Sciences*, 5:311-326 páginas.
- PRICE, M. (2003). *Agua Subterránea*. México: Limusa, Noriega Editores, 341 páginas.
- RADOVIĆ, T., GRUJIĆ, S., PETKOVIĆ, A., DIMKIĆ, M., LAUŠEVIĆ, M. (2015). Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia. *Environmental Monitoring Assessment*, 187:4092, 17 páginas.
- RAMOS, C., AGUT, A., LIDON, A.L. (2002). Nitrate leaching in important crops of the Valencian Community region (Spain). *Environmental Pollution*, 118:215-223 páginas.
- RIAL RIVAS, M.E. (2007). Investigación dos procesos que regulan o caudal e a calidade das augas na bacia do Río Anllóns. Tesis Doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, 482 páginas.
- RODRÍGUEZ SUÁREZ, J.A. (2010). Efectos de una plantación de *Eucalyptus globulus* sobre la disponibilidad hídrica a escala de cuenca. Tesis Doctoral. Universidade de Vigo, 252 páginas.
- RODRÍGUEZ-BLANCO, M.L., TABOADA-CASTRO, M.M., ARIAS, R., TABOADA-CASTRO, M.T., NUNES, J.P., RIAL-RIVAS, M.E., BERNAD-JANNIN, L., KEIZER, J.J. (2013). Modelling nitrate transport in a rural catchment in NW Spain using the SWAT model. *Proceedings of TWAM*

2013: Transboundary Water Management Across Borders and Interfaces: present and future challenges, 4 páginas.

RODRÍGUEZ-BLANCO, M.L., TABOADA-CASTRO, M.M., TABOADA-CASTRO, M.T., OROPEZA-MOTA, L. (2015). Relating nitrogen export patterns from a mixed land use catchment in NW Spain with rainfall and streamflow. *Hydrological Processes*, 29(12):2720–2730 páginas

RODRÍGUEZ-MERCADO, J.J., ALTAMIRANO-LOZANO, M.A. (2006). Vanadio: contaminación, metabolismo y genotoxicidad. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 22(4):173-189 páginas.

SAMPER, J., GARCÍA VERA, M.A., PISANI, B., ALVARES, D., VARELA, A., LOSADA, J.A. (2005). Modelos hidrológicos y Sistemas de Información Geográfica para la estimación de los recursos hídricos: aplicación de GIS-BALAN a varias cuencas españolas. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*, Vol. VII, 269-274 páginas.

SAMPER, J., GARCÍA-VERA, M.A. (1992). Manual de usuario del programa BALAN_8. Dpto Ingeniería del terreno. E.T.S. de Ingenieros de Caminos. UPC. Barcelona

SAMPER, J., HUGUET, L., ARES, J., GARCÍA-VERA, M.A. (1999). Manual del usuario del programa VISUAL BALAN v1.0: código interactivo para la realización de balances hidrológicos y la estimación de la recarga. ENRESA 05/99. Madrid. 134 páginas

SAMPER, J., PISANI, B. (2013). Balance hidrometeorológico e hidroquímico para el estudio de los recursos hídricos y la evolución de la calidad química del agua en pequeñas cuencas de Galicia. *Estudios en la Zona no Saturada del Suelo*. Vol XI, 235-242 páginas.

SAMPER, J., PISANI, B. (2015). Informe preliminar del modelo de balance hidrometeorológico en el municipio de Abegondo, en el marco de la Acción nº 2 del proyecto LIFE Rural Supplies "Sostenible solutions for very small water supplies". Universidade da Coruña, 67 páginas.

SANDE FOUZ, P. (2005). Transporte de sólidos en suspensión y elementos químicos asociados desde una cuenca agroforestal. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña, 420 páginas.

SANDE FOUZ, P., MIRÁS AVALOS, J.M., VIDAL VÁZQUEZ, E. (2012). Temporal oscillations of calcium, magnesium, potassium, and sodium dissolved contents in an agroforestry catchment from the Atlantic Galicia. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 43:280-287 páginas.

SANDE FOUZ, P., MIRÁS, J.M., VIDAL, E., PAZ, A. (2005a). Cu y Zn exportados desde una cuenca agroforestal. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*, Vol. VII, 131–135 páginas.

SANDE FOUZ, P., MIRÁS, J.M., VIDAL, E., PAZ, A. (2005b). Formas de fósforo y su relación con la erosión en aguas superficiales bajo clima atlántico. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*, Vol. VII, 125-130 páginas.

SANDE FOUZ, P., VIDAL VÁZQUEZ, E., PAZ GONZÁLEZ, A. (2006). Heavy-metal losses from an agroforestry catchment. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37:2745-2750 páginas.

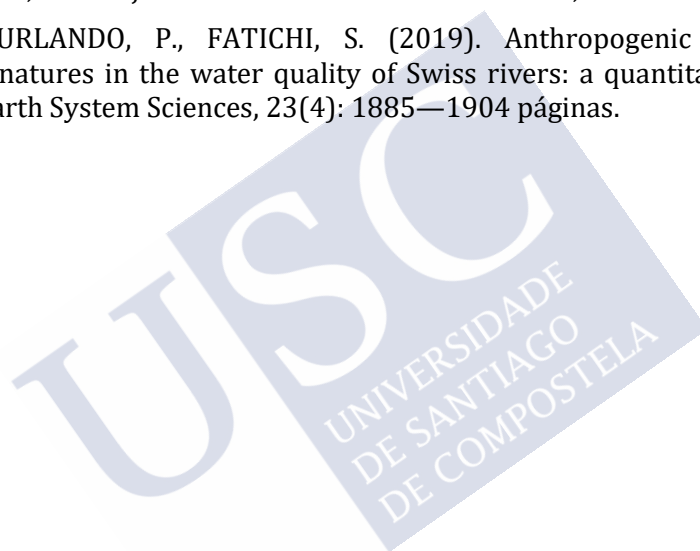
SANTOS, J.R.A. (2000). Salinidade na agricultura irrigada: teoria e prática. Universidade Federal de Pernambuco, 171 páginas.

SCHULZ, M., GAUSS, M., BENEDICTOW, A., JONSON, J.E., TSYRO, S., NYIRI, A., SIMPSON, D., STEENSEN, B.M., KLEIN, H., VALDEBENITO, A., WIND, P., KIRKEVAG, A., GRIESFELLER, J., BARTNICKI, J., OLIVIE, D., GRINI, A., IVERSEN, T., SELAND, Ø., SEMEENA, V.S., FAGERLI, H., AAS, W., HJELLBREKKE, A.-G., MARECKOVA, K., WANKMULLER, R., SCHNEIDER, P., SOLBERG, S., SVENDBY, T., LIU, L., POSCH, M., VIENO, M., REIS, S., KRYZA, M., WERNER, M.,

- WALASZEK, K. (2013). Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe in 2011. EMEP Report 1/2013. Norwegian Meteorological Institute, Oslo.
- SERRANO, L., PALLEIRO L., RODRÍGUEZ-BLANCO, M.L., TABOADA-CASTRO, M.M., TABOADA-CASTRO, M.T. (2015). Preliminary assessment of the riverine nitrogen concentration and load in an agroforestry basin in NW Spain. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 46:326-331 páginas.
- SHAFFER, M.M., OVERDIER, J.T., HURLEY, J.P., ARMSTRONG, D., WEBB, D. (1997). The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chemical Geology*, 136:71-97 páginas.
- SHAW, E.M., BEVEN, K.J., CAPPELL, N.A., LAMB, R. (2001). *Hydrology in practice*. 4ª Ed. Chapman & Hall, 543 páginas.
- SHILLER, A.M. (1997). Dissolved trace elements in the Mississippi River: Seasonal, interannual, and decadal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(20):4321-4330 páginas.
- SHILLER, A.M., BOYLE, E.A. (1987). Dissolved vanadium in rivers and estuaries. *Earth and Planetary Science Letters*, 86:214-224 páginas.
- SILVA, B., RIVAS, T., GARCÍA-RODEJA, E., PRIETO, B. (2007). Distribution of ions of marine origin in Galicia (NW Spain) as a function of distance from the sea. *Atmospheric Environment*, 41:4396-4407 páginas.
- SMALL, M.J., (1989) Regional distributions of water quality derived of spatial random processes. Proceedings of the symposium held during the Third Scientific Assembly of the International Association of Hydrological Sciences (IAHS), Baltimore, 3-10 páginas.
- SMITH, K.A., JACKSON, D.R., MISSELBROOK, T.H., PAIN, B.F., JOHNSON, R.A. (2000). Precision agriculture: reduction of ammonia emission by slurry application techniques. *Journal of Agricultural Engineering*, 77: 277-287 páginas.
- SOLSONA, F. (1999). Cantidad y calidad de las aguas en el mundo y en el Mercosur. Taller sobre normas de calidad de agua para distintos usos en el Mercosur. Rosario, Argentina, 9-12 páginas.
- SORIANO, H.G., SAMPER, J., (2000). Hidrogeología de una pequeña cuenca piloto en medios graníticos: cuenca del Valiñas (A Coruña). En: SAMPER, J., LEITÃO, T., FERNÁNDEZ, L., RIBERO, L. (Eds.), *Las aguas subterráneas en el noroeste de la Península Ibérica*. Instituto Geológico y Minero de España, A Coruña, 73-81 páginas.
- SOTO-VARELA, F. (2017). Hidrodinámica de metales pesados en una cuenca rural: implicación de los episodios de lluvia-escorrentía. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña.
- SOTO-VARELA, F., RODRÍGUEZ-BLANCO, M.L., TABOADA-CASTRO, M.M., TABOADA-CASTRO, M.T. (2015). Metals discharged during different flow conditions from a mixed agricultural-forest catchment (NW Spain), *Hydrological Processes*, 29:1644-1655 páginas.
- SOTO-VARELA, F., RODRÍGUEZ-BLANCO, M.L., TABOADA-CASTRO, M.M., TABOADA-CASTRO, M.T. (2017). Spatio-temporal variability of dissolved metals in the surface waters of an agroforestry catchment with low levels of anthropogenic activity. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 95:032012, 6 páginas.
- SOUZA, J.C.G., RIBEIRO, A.R., BARBOSA, M.O., PEREIRA, M.F.R., SILVA, A.M.T. (2018). A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials*;344:146-162 páginas.
- SOUZA, E.R. (1996). Alterações físico-químicas no deflúvio de três sub-bacias hidrográficas decorrentes da atividade agrícola. Lavras: UFLA. (Dissertação de Mestrado), 91 páginas.

- STRASKRABA, M., TUNDISI, J.G. (1999). Reservoir water quality management. International Lake Environment Committee, Japan, 229 páginas.
- SUÁREZ DE CASTRO, F. (1980). Conservación de suelos. San José, Costa Rica, Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas, 315 páginas.
- TABOADA-CASTRO, M.M., RODRÍGUEZ-BLANCO, M.L., TABOADA-CASTRO, M.T. (2013). Assessing the influence of catchment land use patterns on the nutrients and major ions chemistry of drainage water. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44:422-428 páginas.
- TAYLOR, H. (2001). Inductively coupled plasm-mass spectrometry. Practices and techniques. Academic Press, USA.
- THOMPSON, S.E., BASU, N.B., LASCURAIN J.J., AUBENEAU, A., RAO, P. S. C. (2011). Relative dominance of hydrologic versus biogeochemical factors on solute export across impact gradients. *Water Resources Research*, 47(W00J05):1-20 páginas.
- TORO, M., ROBLES, S., AVILÉS, J., NUÑO, C., VIVAS, S., BONADA, N., PRAT, N., ALBATERCEDOR, J., CASAS, J., GUERRERO, C., JÁIMEZ-CUÉLLAR, P., MORENO, J. L., MOYÁ, G., RAMON, G., SUÁREZ, M. L., VIDAL-ABARCA, M. R., ÁLVAREZ, M Y PARDO, I. (2002). Calidad de las aguas de los ríos mediterráneos del proyecto GUADALMED. Características físico-químicas. *Limnetica*, 21(3-4):63-75 páginas.
- UNIÓN EUROPEA. (1998). Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L330:32-54 páginas.
- VAN MIEGROET, H. (1994). The relative importance of sulfur and nitrogen compounds in the acidification of fresh water, En: STEINBERG, C.E.W., WRIGHT, R.F., (Eds.), *Acidification of Freshwater Ecosystems: Implications for the Future*, John Wiley & Sons, 33-50 páginas.
- VARELA MARTÍNEZ, C. (2002). Control, diagnosis y prevención de la contaminación difusa en una cuenca agraria. Tesis doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, 631 páginas.
- VEGA, J.A., FERNÁNDEZ, C., JIMÉNEZ, E., RUIZ, A.D. (2009). Evidencias de cambio climático en Galicia a través de la tendencia de los índices de peligro de incendios forestales. En: *Evidencias e impactos del cambio climático en Galicia*. Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, 173-194 páginas.
- VUORENMAA, J., AUGUSTAITIS, A., BEUDERT, B., CLARKE, N., de WIT, H.A., DIRNBÖCK, T., FREY, J., FORSIUS, M., INDRIKSON, I., KLEEMOLA, S., KOBLER, J., KRÁM, P., LINDROOS, A.J., LUNDIN, L., RUOHO-AIROLA, T., UKONMAANAHO, L., VÁÑA, M. (2017). Long-term sulphate and inorganic nitrogen mass balance budgets in European ICP Integrated Monitoring catchments (1990-2012). *Ecological Indicators*, 76:15-29 páginas.
- WADE, A.J., NEAL, C., BUTTERFIELD, D., FUTTER, M.N. (2004). Assessing nitrogen dynamics in European ecosystems, integrating measurement and modelling: conclusions. *Hydrology and Earth System Sciences*, 8:846-857 páginas.
- WATMOUGH, S.A., AHERNE, J., ALEWELL, C., ARP, P., BAILEY, S., CLAIR, T., DILLON, P., DUCHESNE, L., EIMERS, C., FERNANDEZ, I., FOSTER, N., LARSEN, T., MILLER, E., MITCHELL, M., PAGE, S. (2005). Sulphate, nitrogen and base cation budget at 21 forested catchments in Canada, the United States and Europe. *Environmental Monitoring and Assessment*, 109:1-36 páginas.
- WEISS, J. (2004). *Handbook of ion chromatography*. 3ª Ed. Wiley. 931 páginas.
- WETZEL, R.G. (1981). *Limnología*. Barcelona: Omega, 679 páginas.

- WHITEHEAD, P.G., ROBINSON, M. (1993). Experimental basin studies: an international and historic perspective of forest impacts. *Journal of Hydrology*, 145:217-230 páginas.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). (1988). International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 61. Gineve, Switzerland.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). (2017). Guidelines for drinking-water quality. Fourth edition incorporating the first addendum. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Switzerland, 631 páginas.
- WILKINSON, J., REYNOLDS, B., NEAL, C., HILLS, S., NEAL, M., HARROW, M. (1997). Major, minor and trace element composition of cloudwater and rainwater at Plynlimon. *Hydrology and Earth System Sciences*, 1(3):557-569 páginas.
- TUBAÑA, B.S., HECKMAN, J.R. (2015) Silicon in Soils and Plants. En: Rodrigues F., Datnoff L. (Eds). *Silicon and Plant Diseases*. Springer, 7-51 páginas.
- MOATAR, F., ABBOTT, B.W., MINAUDO, C., CURIE, F., PINAY, G. (2017). Elemental properties, hydrology, and biology interact to shape concentration-discharge curves for carbon, nutrients, sediment, and major ions. *Water Resources Research*, 53:1270-1287 páginas.
- BOTTER, M., BURLANDO, P., FATICHI, S. (2019). Anthropogenic and catchment characteristic signatures in the water quality of Swiss rivers: a quantitative assessment. *Hydrology and Earth System Sciences*, 23(4): 1885—1904 páginas.



8 ANEXOS

8.1 Anexo I Limites de potabilidad según Boletín Oficial del Estado (BOE)

Tabla I-1 Características de calidad de las aguas superficiales y destinadas a la producción de agua potable para los compuestos mayoritarios y minoritarios estudiados en este trabajo (Directiva 75/440).

Parámetros Químicos	Tipo A ₁	Tipo A ₂	Tipo A ₃	Unidades
Nitrato	50	50	50	mg L ⁻¹
Cloruro	200	200	200	mg L ⁻¹
Sulfato	250	250	250	mg L ⁻¹
Sodio	-	-	-	-
Hierro	300	2500	-	µg L ⁻¹
Manganeso	50	-	-	µg L ⁻¹
Cobre	50	-	-	µg L ⁻¹
Zinc	3000	5000	5000	µg L ⁻¹
Aluminio	-	-	-	µg L ⁻¹

Tabla I-2 Valores paramétricos de los mayoritarios y metales pesados, estudiadas en este trabajo para el agua de consumo humano en España (Real Decreto 140/2003 de 07 de febrero de 2003).

Parámetros Químicos	Valor Paramétrico	Unidades
Nitrato	50	mg L ⁻¹
Cloruro	250	mg L ⁻¹
Sulfato	250	mg L ⁻¹
Sodio	200	mg L ⁻¹
Hierro	200	µg L ⁻¹
Manganeso	50	µg L ⁻¹
Cobre	2000	µg L ⁻¹
Aluminio	200	µg L ⁻¹

Valor paramétrico: nivel máximo o mínimo fijado para cada uno de los parámetros a controlar.

8.2 Anexo II Ecuaciones concentración-flujo en el Río Valiñas

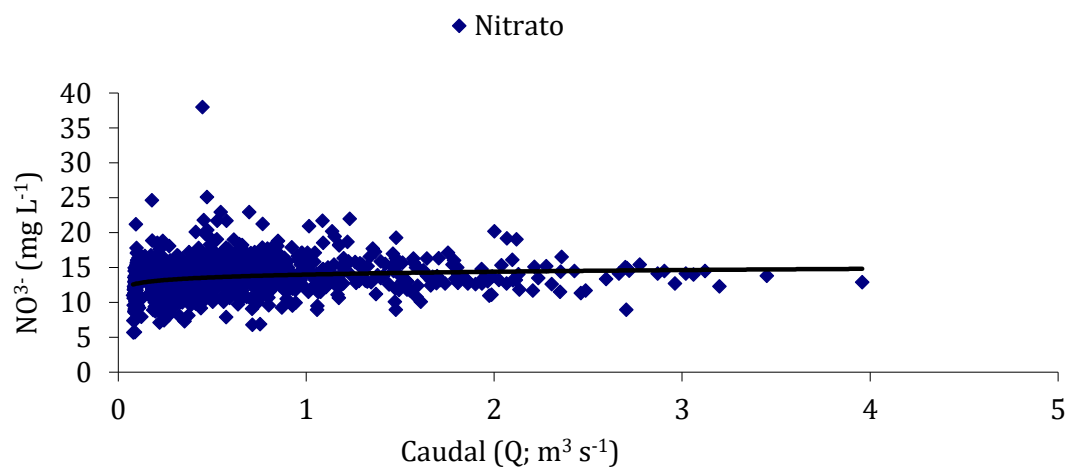


Figura II- 1

$$[\text{NO}_3^-] = 13,99 \cdot Q^{0,04} \quad (r=0,194; p<0,01)$$

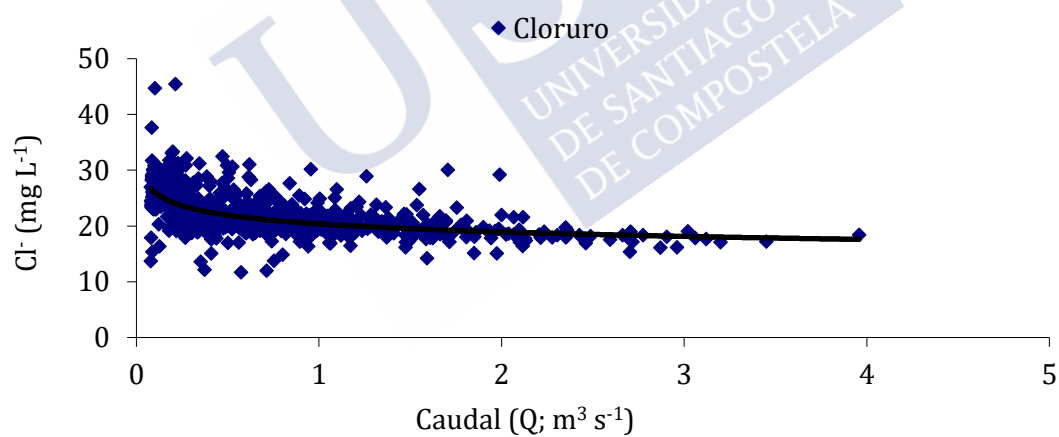


Figura II- 2

$$[\text{Cl}^-] = 20,38 \cdot Q^{-0,10} \quad (r=0,607; p<0,01)$$

Anexo II continuación

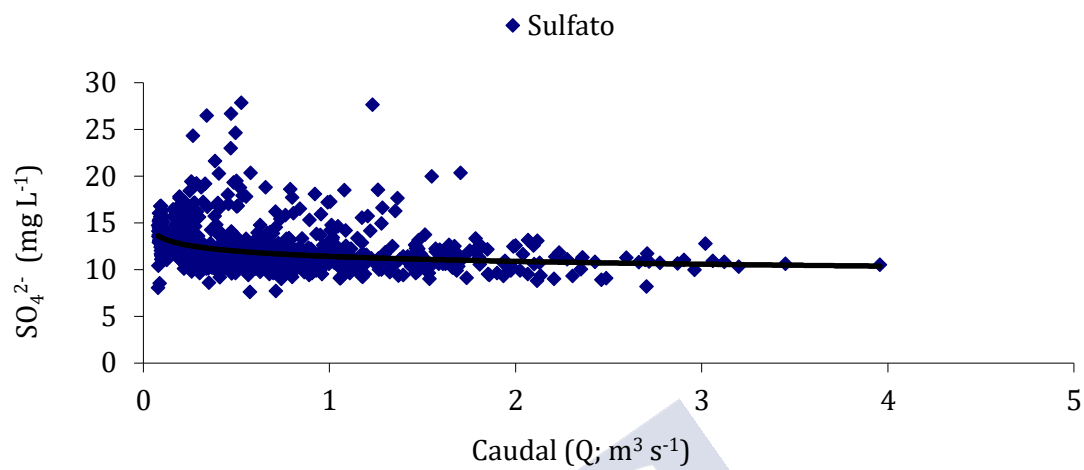


Figura II- 3

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 11,41 \cdot Q^{-0,06} \quad (r=0,350; p<0,01)$$

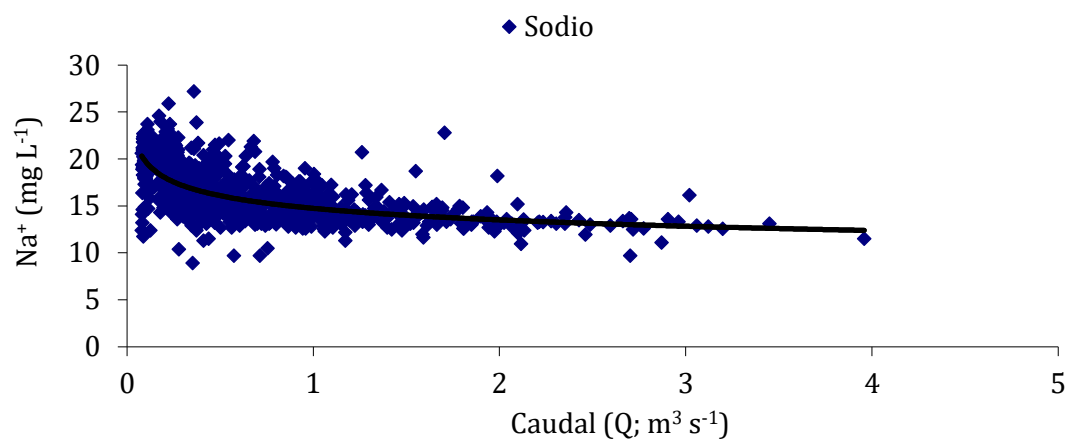


Figura II- 4

$$[\text{Na}^+] = 14,73 \cdot Q^{-0,12} \quad (r=0,667; p<0,01)$$

Anexo II continuación

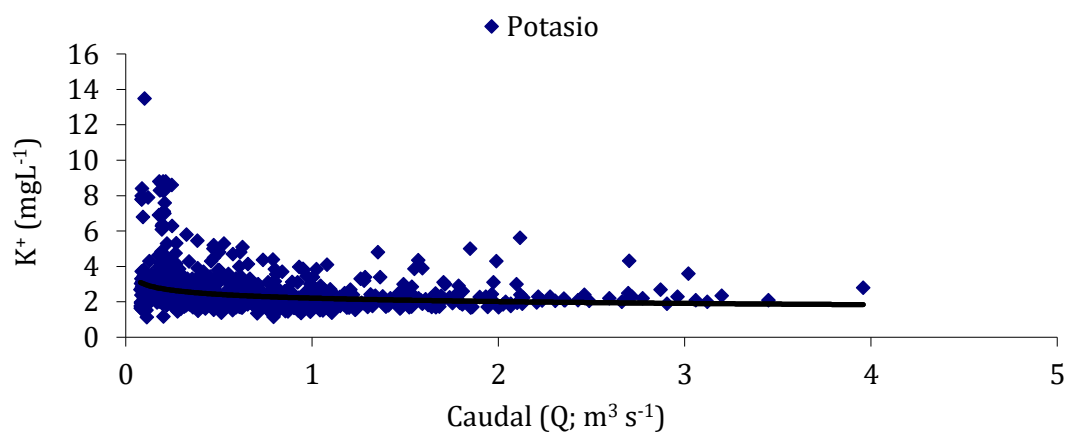


Figura II- 5

$$[K^+] = 2,20 \cdot Q^{-0,13} \quad (r=0,353; p<0,01)$$

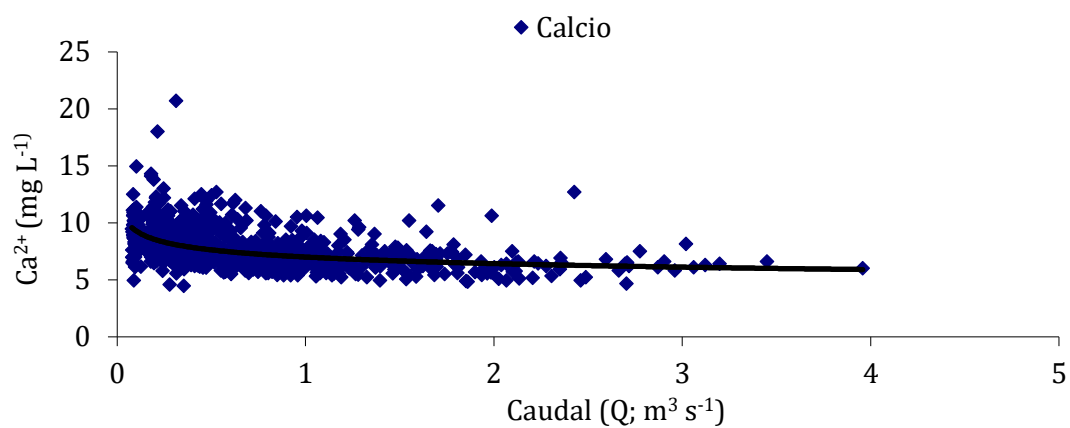


Figura II- 6

$$[Ca^{2+}] = 7,00 \cdot Q^{-0,12} \quad (r=0,531; p<0,01)$$

Anexo II continuación

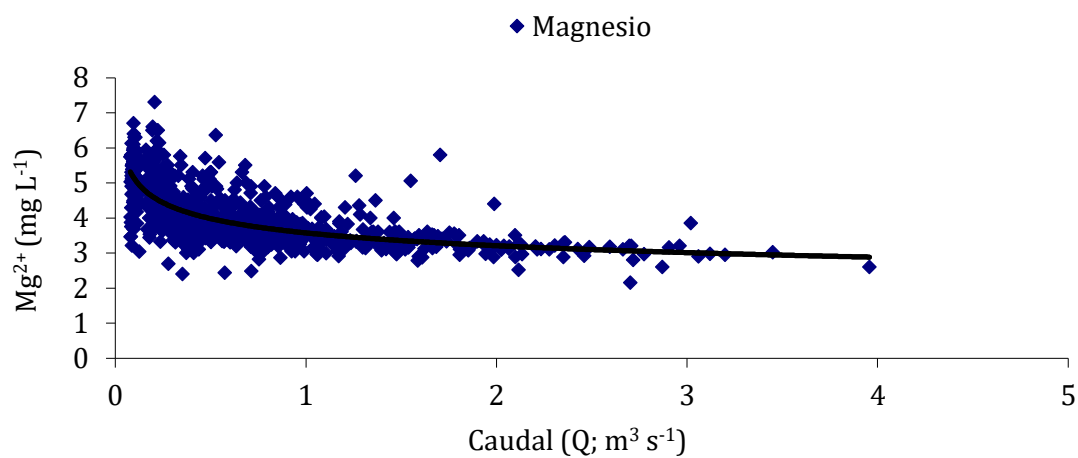


Figura II- 7

$$[\text{Mg}^{2+}] = 3,57 \cdot Q^{-0,15} \quad (r=0,717; p<0,01)$$

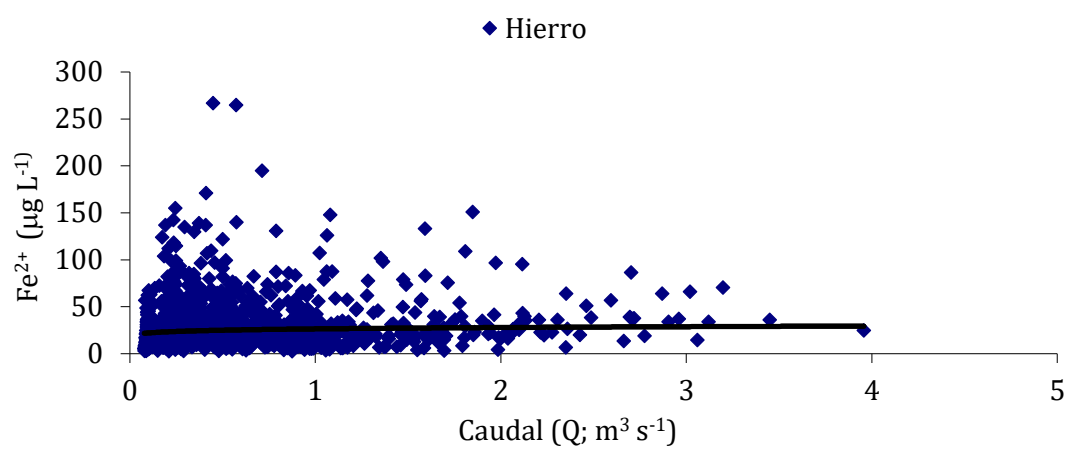


Figura II- 8

$$[\text{Fe}^{2+}] = 26,37 \cdot Q^{0,07} \quad (r=0,087; p<0,01)$$

Anexo II continuación

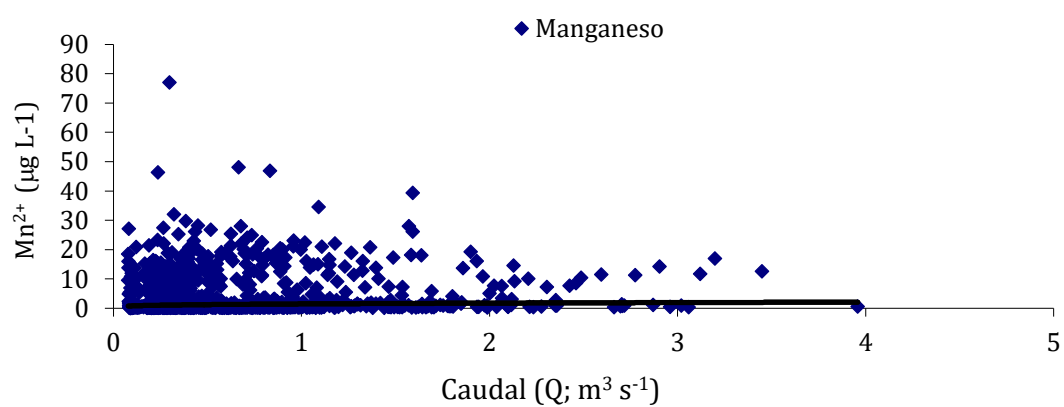


Figura II- 9

$$[\text{Mn}^{2+}] = 1,48 * Q^{0,25} \quad (r = 0,130; p < 0,01)$$

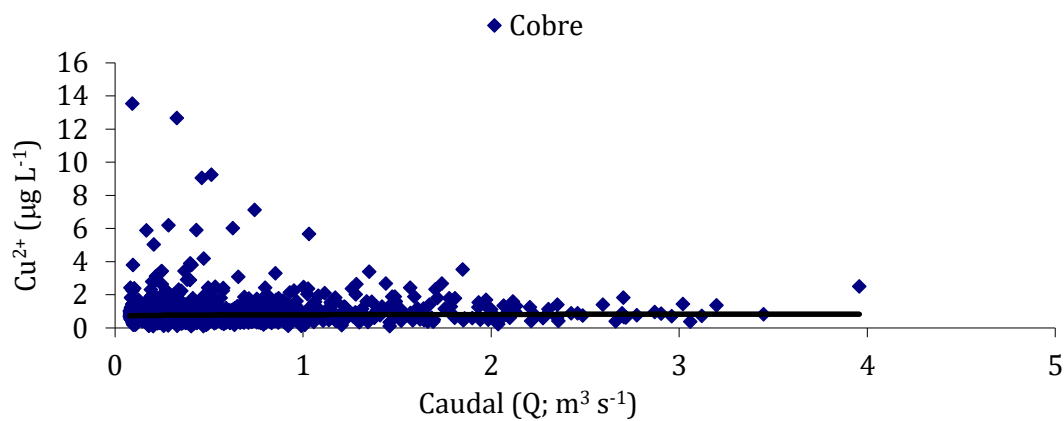


Figura II- 10

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,798 * Q^{0,03} \quad (r = 0,044)$$

Anexo II continuación

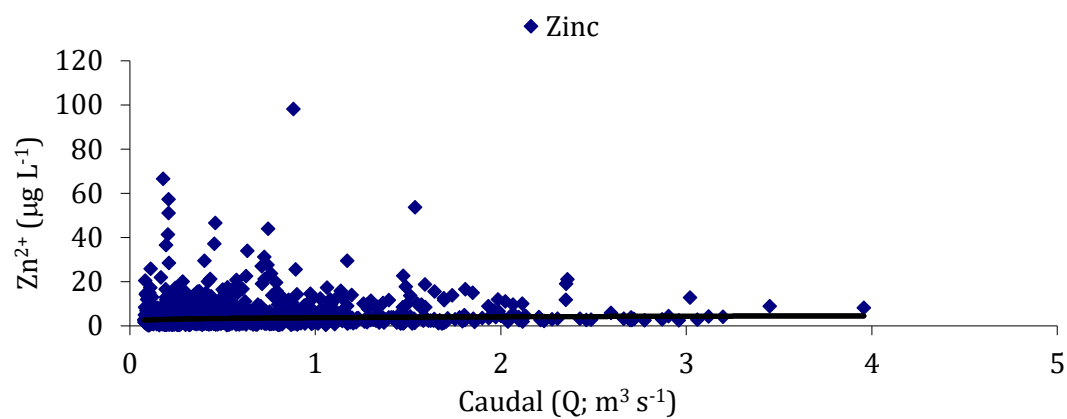


Figura II- 11

$$[Zn^{2+}] = 3,77 * Q^{0,14} \quad (r=0,131; p<0,01)$$

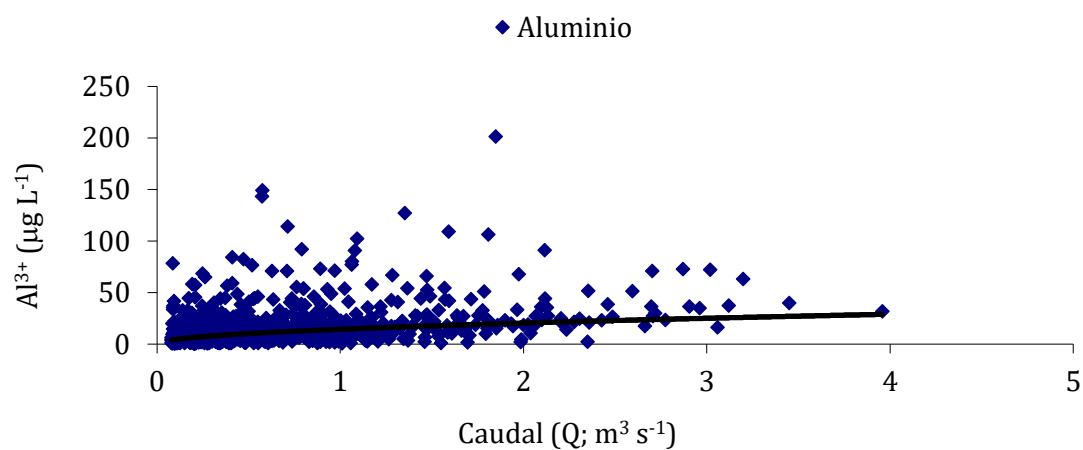


Figura II- 12

$$[Al^{3+}] = 14,38 * Q^{0,50} \quad (r=0,437; p<0,01)$$

Anexo II continuación

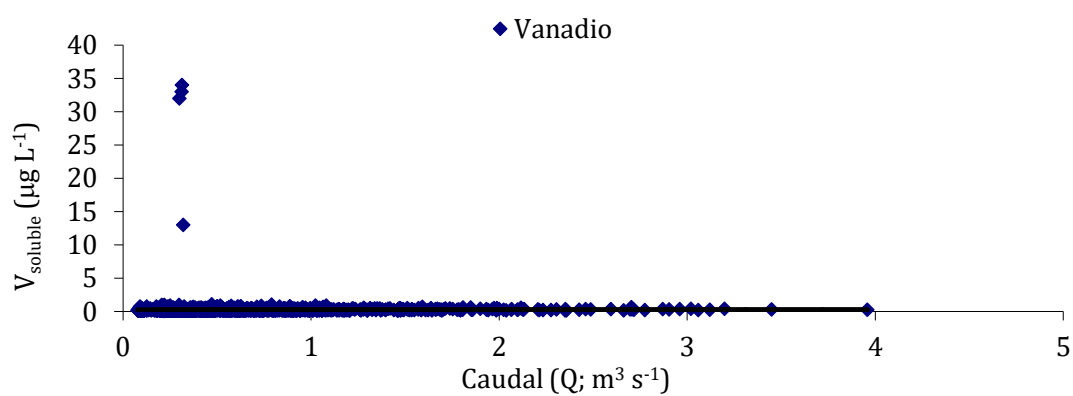


Figura II- 13

$$[V_{\text{soluble}}] = 0,256 \cdot Q^{0,05} \quad (r=0,076; p<0,05)$$

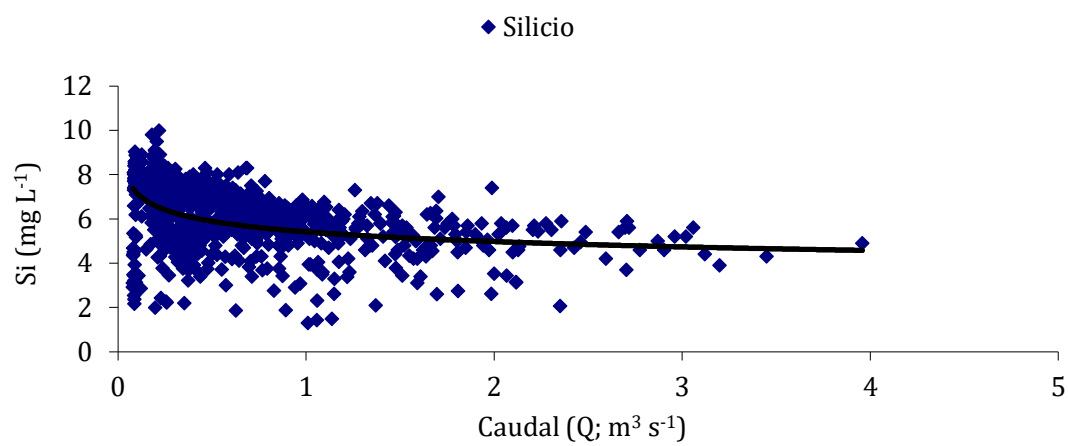


Figura II- 14

$$[\text{Si}] = 5,41 \cdot Q^{-0,12} \quad (r=0,385; p<0,01)$$

8.3 Anexo III Ecuaciones concentración-flujo en O Abelar

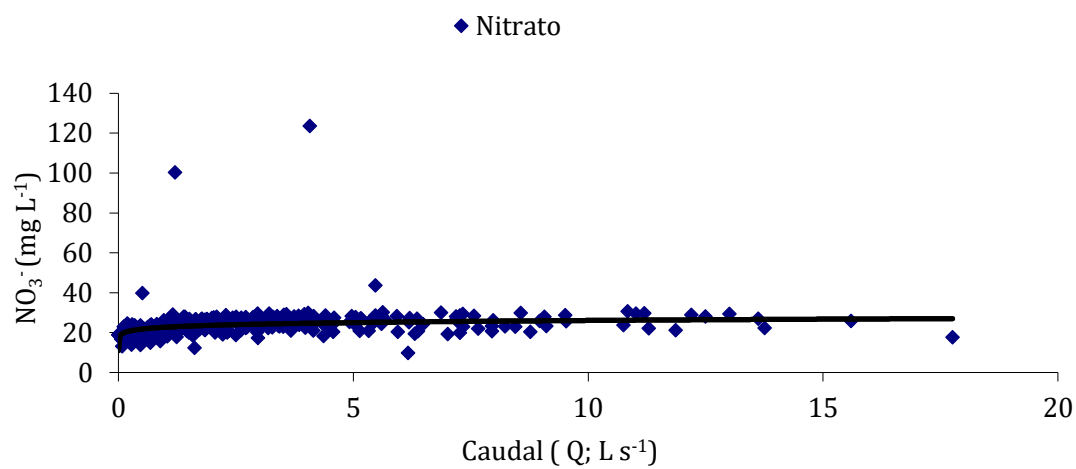


Figura III- 1 (con purín)

$$[\text{NO}_3^-] = 22,67 \cdot Q^{0,06} \quad (r=0,469; p<0,01)$$

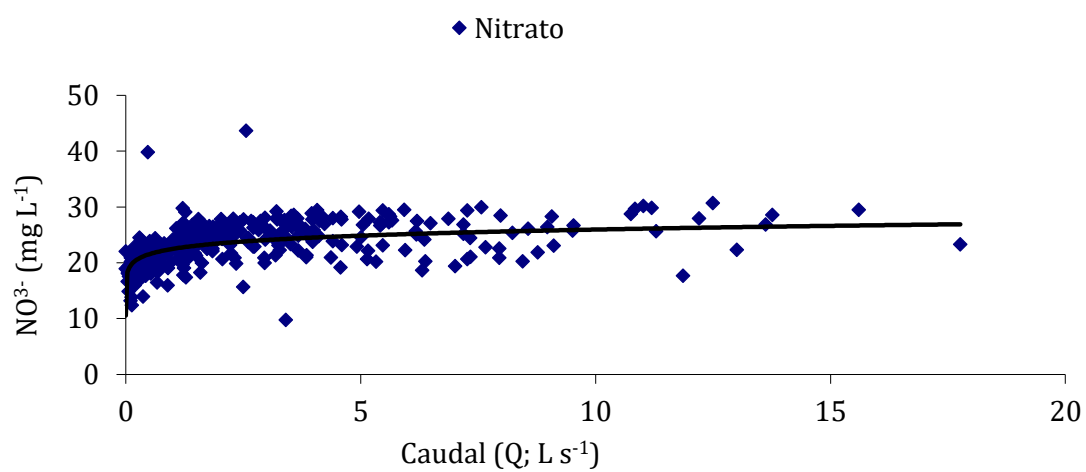


Figura III- 2 (sin purín)

$$[\text{NO}_3^-] = 22,48 \cdot Q^{0,06} \quad (r=0,580; p<0,01)$$

Anexo III continuación

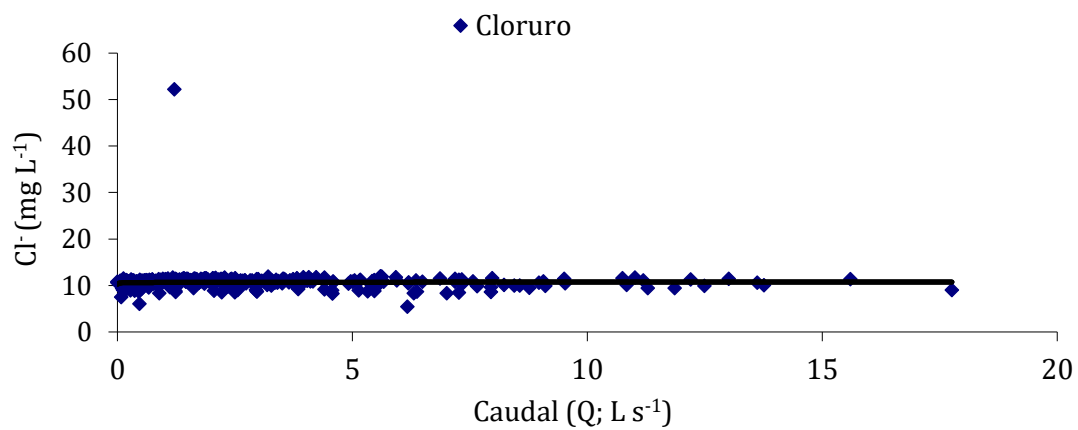


Figura III- 3 (con purín)

$$[Cl^-] = 10,64 * Q^{0,003} \quad (r=0,041)$$

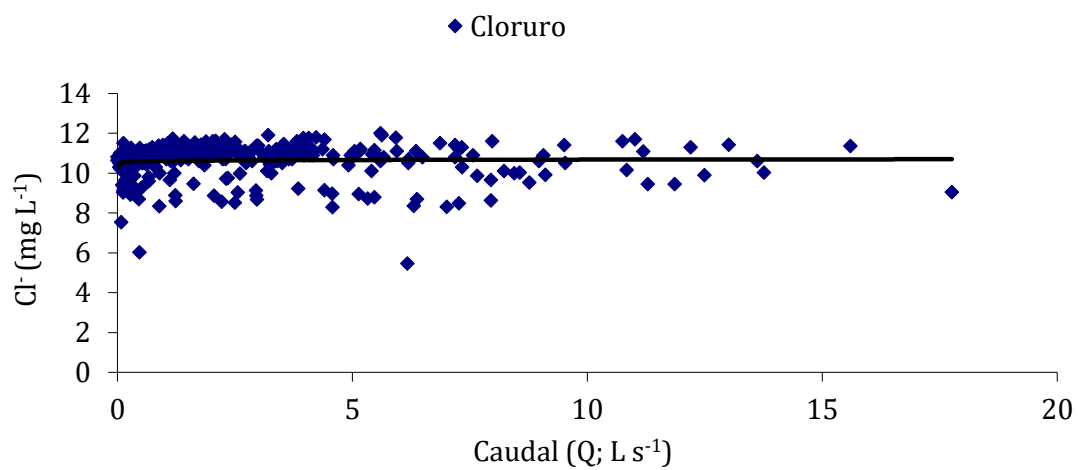


Figura III- 4 (sin purín)

$$[Cl^-] = 10,60 * Q^{0,002} \quad (r=0,053)$$

Anexo III continuación

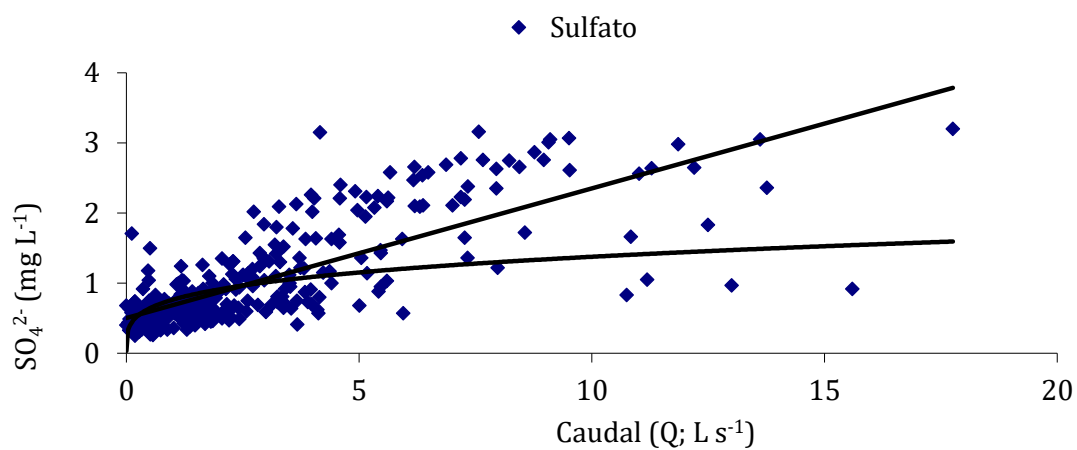


Figura III- 5

$$[SO_4^{2-}] = 0,76 \cdot Q^{0,25} \quad (r=0,674; p<0,01)$$

$$[SO_4^{2-}] = 0,18 \cdot Q + 0,50 \quad (r=0,785; p<0,01)$$

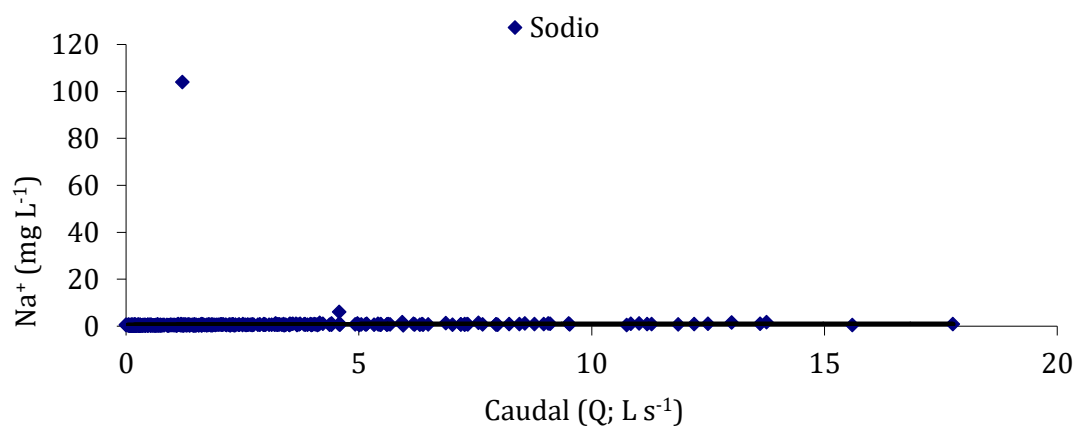


Figura III- 6 (con purín)

$$[Na^+] = 0,59 \cdot Q^{0,13} \quad (r=0,479; p<0,01)$$

Anexo III continuación

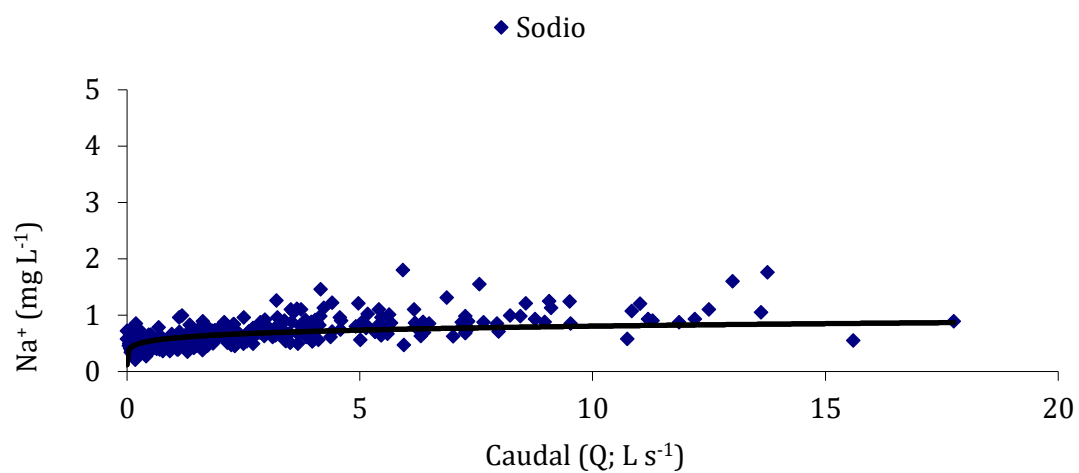


Figura III- 7 (sin purín)

$$[\text{Na}^+] = 0,59 \cdot Q^{0,13} \quad (r=0,592; p<0,01)$$

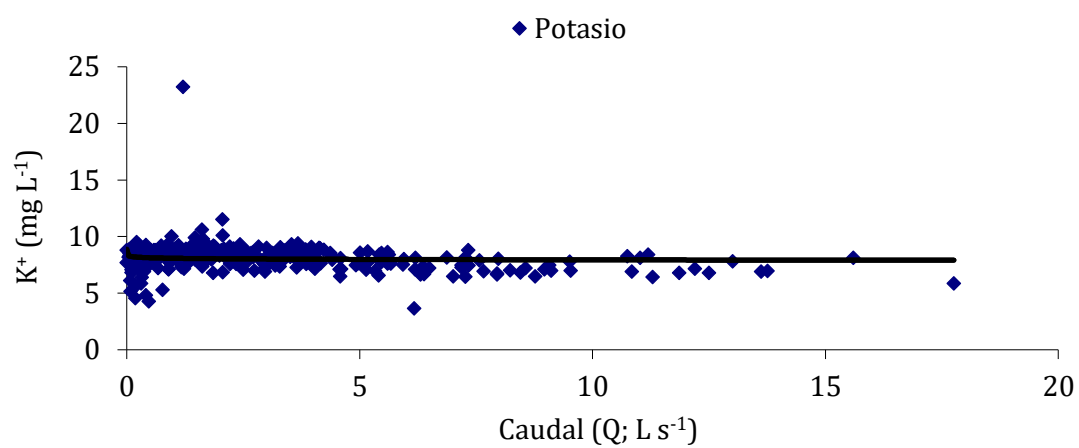


Figura III- 8 (con purín)

$$[\text{K}^+] = 8,08 \cdot Q^{-0,008} \quad (r=0,093)$$

Anexo III continuación

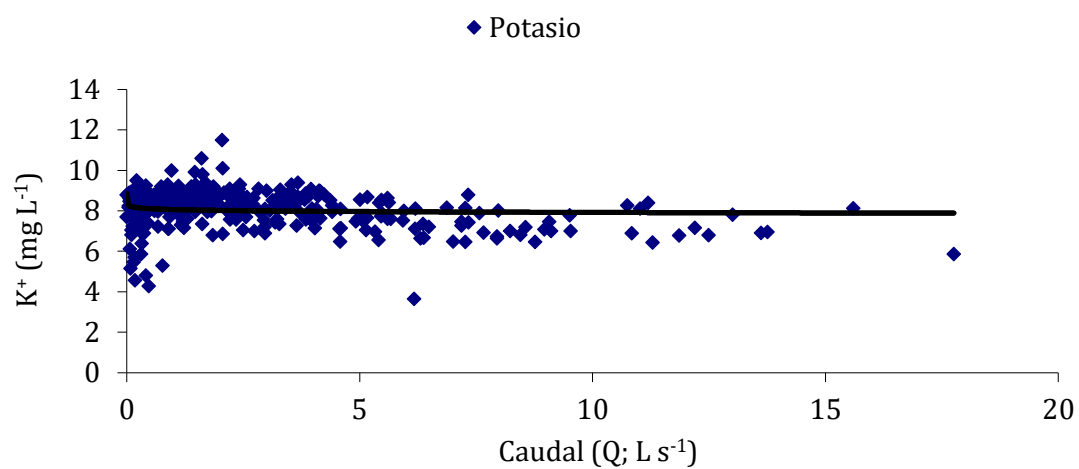


Figura III- 9 (sin purín)

$$[K^+] = 8,06 * Q^{-0,008} \text{ (r=0,104; p<0,05)}$$

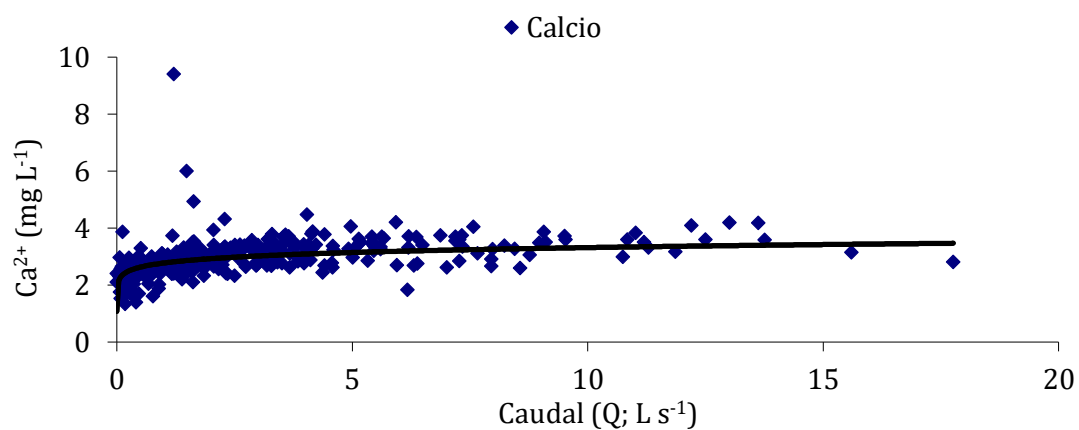


Figura III- 10 (con purín)

$$[Ca^{2+}] = 2,77 * Q^{0,07} \text{ (r=0,589; p<0,01)}$$

Anexo III continuación

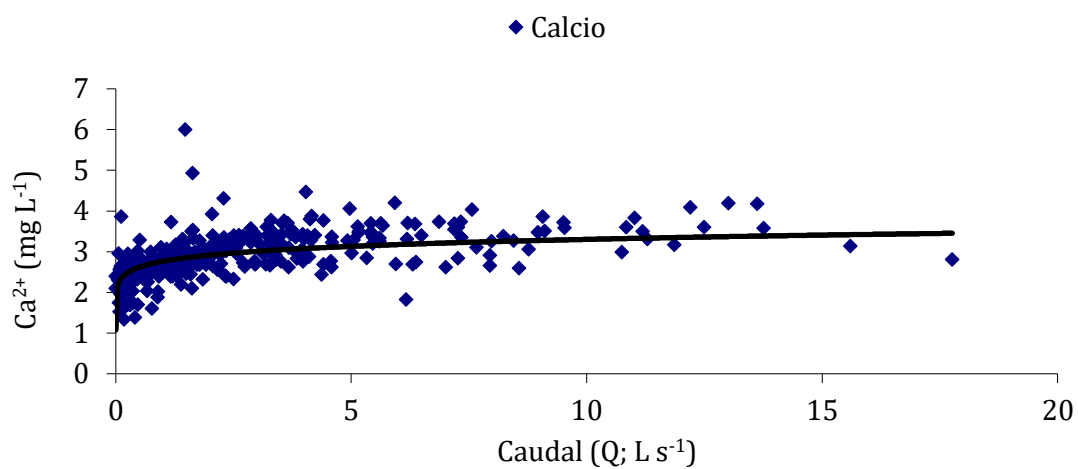


Figura III- 11 (sin purín)

$$[Ca^{2+}] = 2,76 \cdot Q^{0,07} \quad (r=0,616; p<0,01)$$

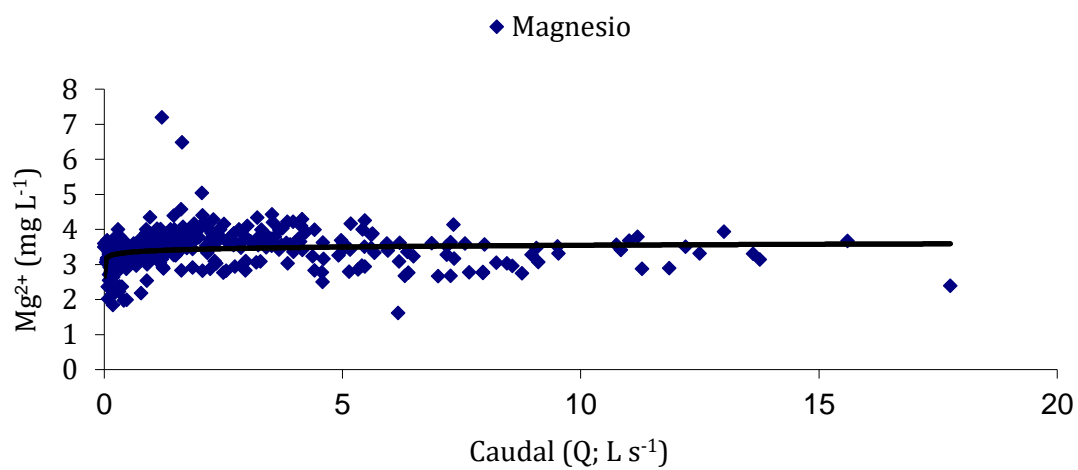


Figura III- 12

$$[Mg^{2+}] = 3,38 \cdot Q^{0,01} \quad (r=0,205; p<0,01)$$

Anexo III continuación

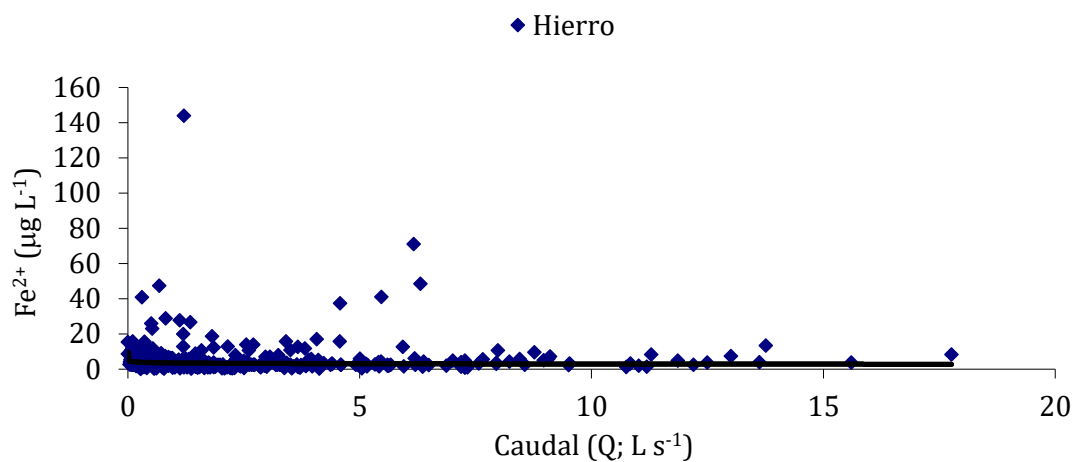


Figura III- 13 (con purín)

$$[\text{Fe}^{2+}] = 3,48 \cdot Q^{-0,08} \quad (r=0,146; p<0,01)$$

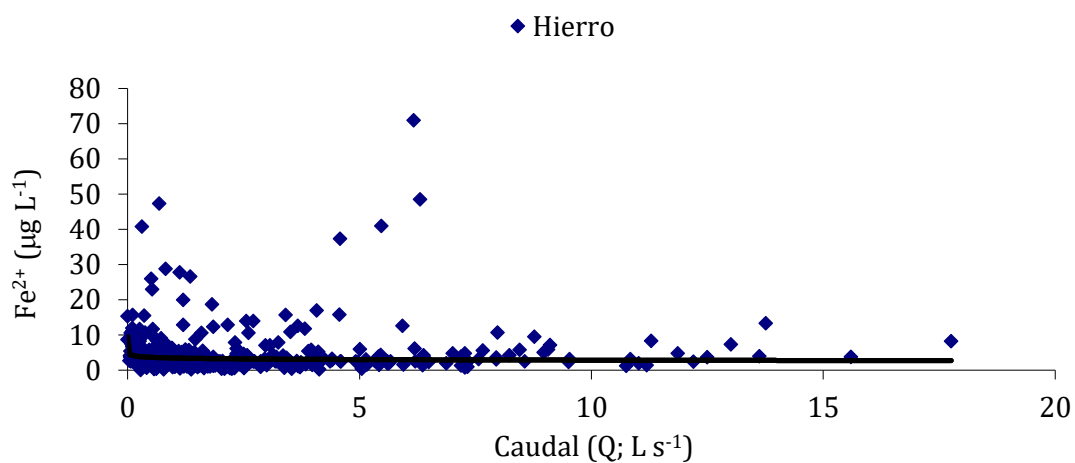


Figura III- 14 (sin purín)

$$[\text{Fe}^{2+}] = 3,45 \cdot Q^{-0,08} \quad (r=0,150; p<0,01)$$

Anexo III continuación

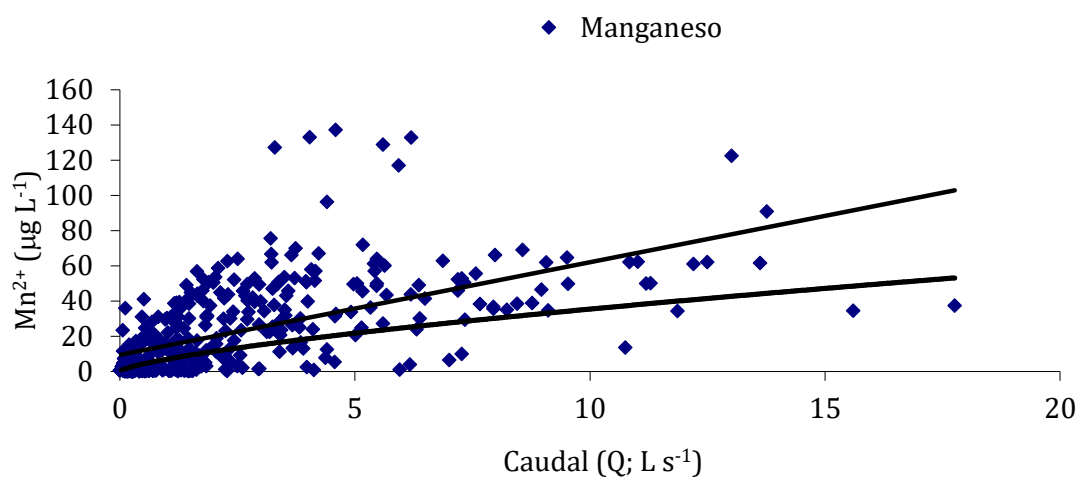


Figura III- 15

$$[\text{Mn}^{2+}] = 6,95 * Q^{0,70} \quad (r=0,591; p<0,01)$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 5,25 * Q + 9,47 \quad (r=0,600; p<0,01)$$

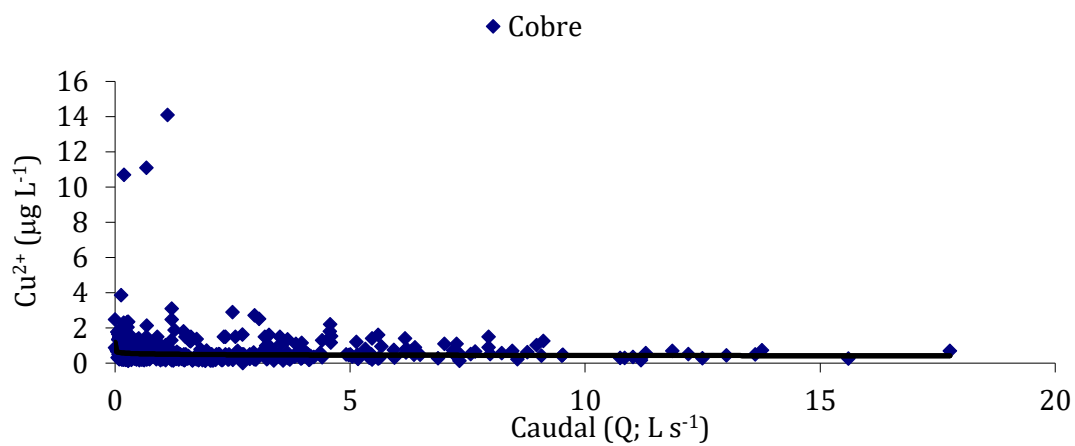


Figura III- 16

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,51 * Q^{-0,06} \quad (r=0,132; p<0,01)$$

Anexo III continuación

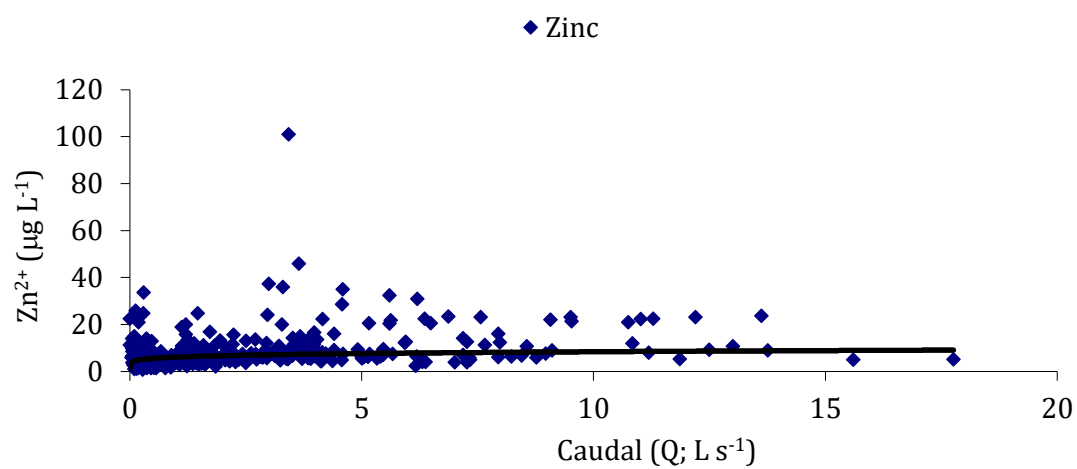


Figura III- 17

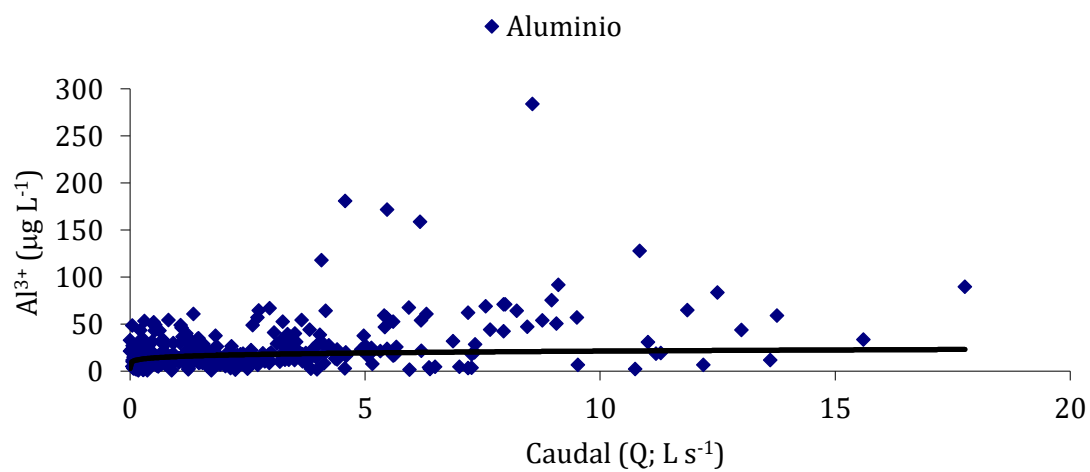


Figura III- 18

Anexo III continuación

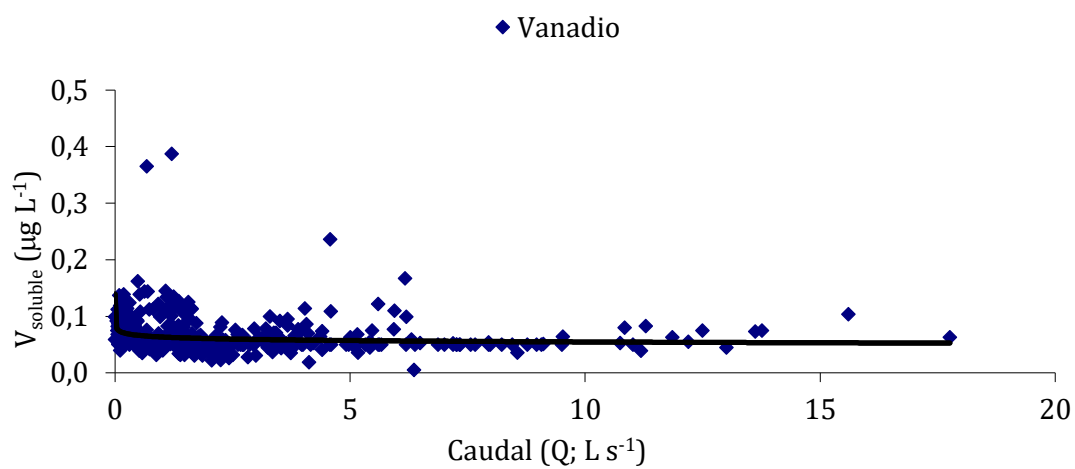


Figura III- 19

$$[V_{\text{soluble}}] = 0,06 * Q^{-0,06} \text{ (} r=0,259; p<0,01 \text{)}$$

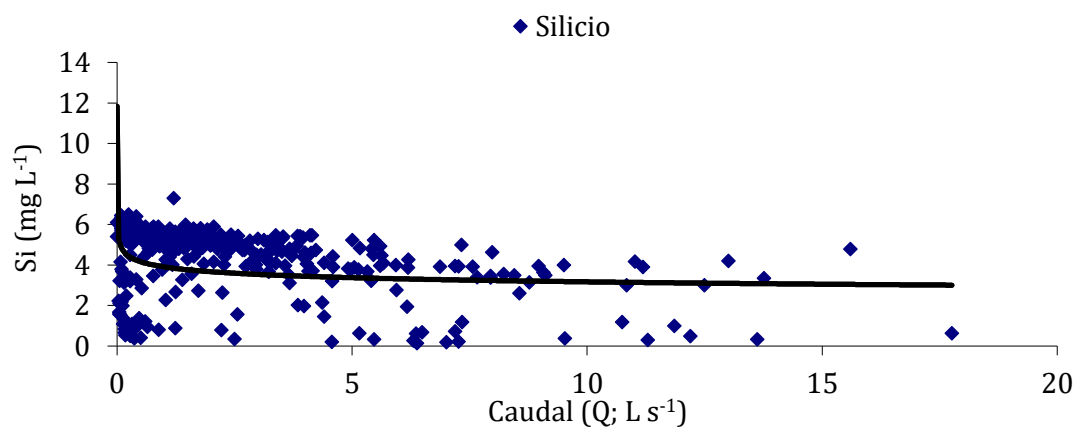


Figura III- 20

$$[\text{Si}] = 3,90 * Q^{-0,09} \text{ (} r=0,208; p<0,01 \text{)}$$